

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



ПАК АЛЕКСАНДР ЯКОВЛЕВИЧ

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Мамонтов Геннадий Яковлевич

Томск - 2022

Оглавление

Введение.....	8
ГЛАВА 1. Анализ современного состояния экспериментальных исследований в области физико-химических процессов, методов и оборудования для получения углеродсодержащих материалов	21
1.1. Развитие исследований в области физических основ, методологии и физико-химических процессов электродугового синтеза	21
1.2. Основные экспериментальные методы и технологии получения порошковых материалов	23
1.2.1. Пиролиз	23
1.2.2. Механосинтез	24
1.2.3. Детонационный синтез	25
1.2.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	26
1.2.5. Газофазный синтез и конденсация паров	28
1.2.6. Плазменные струи как физическая основа методов термического воздействия для реализации синтеза материалов с заданными свойствами ..	29
1.2.7. Электровзрыв как метод получения порошковых материалов	30
1.2.8. Термобарический синтез	31
1.2.9. Лазерные, электронные и ионные пучки для синтеза материалов в газовой и жидкой рабочей среде	32
1.2.10. Синтез в электротермическом кипящем слое	32
1.2.11. Электродуговой синтез	33
1.2.12. Метод искрового реакционного плазменного спекания	34
1.3. Синтез порошковых материалов с применением плазмы дугового разряда постоянного тока	35
1.3.1. Современные источники электропитания для электродуговых устройств как основа экспериментального плазменного реактора	35
1.3.2. Известные схемы разрядного контура дуговых реакторов	39
1.3.3. Рабочие газообразные и жидкие среды плазмохимических реакторов для получения материалов с определенными свойствами	44

1.3.4. Основные порошковые материалы, получаемые электродуговым методом в плазмохимических реакторах постоянного тока совмещенного типа	51
1.3.5. Анализ возможностей технологического приложения карбидов металлов и неметаллов	53
1.4. Выводы по обзору	56
ГЛАВА 2. Методика экспериментальных исследований физико-химических превращений в конденсированных средах при воздействии высокотемпературного поля плазмы дугового разряда постоянного тока	57
2.1. Устройство основных элементов разработанной лабораторной установки на базе плазмохимического электродугового реактора постоянного тока	59
2.1.2. Силовой модуль электродуговой установки	59
2.1.2. Система позиционирования электродов	60
2.1.3. Система регистрации электрических параметров	64
2.1.4. Система фото-видео регистрации и пирометрические измерения температуры.....	66
2.1.5. Система анализа газовой среды, формирующейся в условиях воздействия высоких температур на исходное сырье	69
2.2. Методика проведения экспериментальных исследований по обработке электродуговой плазмой порошковых материалов	69
2.2.1. Устройство лабораторного электродугового реактора	69
2.2.2. Основные этапы функционирования лабораторной установки	72
2.2.3. Определение оптимальных геометрических параметров электродов разрядного контура плазменного реактора для получения керамических материалов	73
2.2.4. Моделирование распределения температурного поля графитового катода в рабочем режиме дугового реактора для получения керамических материалов	77

2.2.5. Исследование автономной газовой среды, экранирующей реакционный объем от кислорода воздуха, в процессе получения керамических материалов	80
2.3. Основные применяемые методики анализа состава, структуры и свойств получаемых и исходных материалов	83
2.3.1. Рентгеновская дифрактометрия.....	83
2.3.2. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия.....	84
2.3.3. Термический анализ.....	84
2.3.4. Искровое плазменное спекание порошковых материалов	84
2.4. Классификация исходных материалов.....	85
2.5. Методы планирования эксперимента по исследованию состояния конденсированных веществ, установлению закономерностей влияния параметров процесса горения дугового разряда постоянного тока на структуру, морфологию и свойства получаемых материалов.	86
2.6. Выводы по второй главе	89
ГЛАВА 3. Физические основы электродугового метода получения порошковых материалов на основе карбидов вольфрама и молибдена.....	91
3.1. Синтез ультрадисперсных карбидов вольфрама экспериментальным безвакуумным электродуговым методом	91
3.1.1. Анализ существующих методов получения карбидов вольфрама и применения материалов на их основе.....	91
3.1.2. Установление закономерностей влияния параметров дугового реактора на процессы фазовых превращений в системе W-C.....	92
3.1.3. Получение материалов на основе карбидов вольфрама воздействием плазмы атмосферного дугового разряда постоянного тока на смеси оксида вольфрама и углерода.	108
3.1.4. Применение безвакуумного электродугового метода в качестве физических основ технологии получения карбидов вольфрама из вольфрамовых рудных концентратов.	116

3.1.5. Экономические перспективы электродуговой технологии получения карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата.....	124
3.2. Получение материалов на основе карбидов молибдена в безвакуумном электродуговом плазмохимическом реакторе постоянного тока	126
3.2.1. Современные методы синтеза карбидов молибдена и применение материалов на их основе.....	126
3.2.3. Исследование влияния величины силы тока разрядного контура на фазовый состав продукта электродугового синтеза в системе с молибденом и углеродом.....	135
3.2.4. Исследование влияния продолжительности плазменной обработки сырья, содержащего микро и нано-размерные частицы молибдена, на фазовый состав продукта синтеза	141
3.2.4. Особенности химического и фазового состава, морфологии частиц продуктов электродугового синтеза, собранных в различных частях реакционной зоны реактора.	145
3.3. Выводы об основных закономерностях и возможности синтеза кристаллических фаз карбидов вольфрама и молибдена безвакуумным электродуговым методом	150
ГЛАВА 4. Синтез порошковых материалов на основе карбидов переходных металлов IV-V групп (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) безвакуумным электродуговым методом.	153
4.1. Разработка научно-технических основ экспериментального метода получения карбида титана с использованием различных исходных реагентов	153
4.1.1. Обоснование актуальности разработки научно-технических основ нового метода синтеза карбида титана	153
4.1.2. Получение кубического карбида титана в экспериментальном безвакуумном плазмохимическом реакторе.....	154
4.1.3. Синтез кубического карбида титана с использованием диоксида титана и древесного угля.	163

4.1.4. Основные выводы о возможности получения карбида титана безвакуумным электродуговым методом	170
4.2. Синтез карбидов переходных металлов IV-V групп, а также высокоэнтропийного карбида состава Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C в плазме дугового разряда постоянного тока	171
4.2.1. Исследование высокоэнтропийных карбидов как нового класса материалов для применения в условиях ультравысоких температур	171
4.2.2. Особенности реализации электродугового синтеза кристаллических фаз в системе химических элементов Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-O-C	175
4.2.3. Синтез кубических карбидов титана, циркония, ниобия, гафния и тантала, а также высокоэнтропийного карбида состава Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C из оксидов металлов	177
4.2.4. Модернизация безвакуумного электродугового реактора для получения ультратугоплавких карбидов металлов системы Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C с минимизацией доли эрозионного графита	201
4.3. Выводы о возможности синтеза, особенностях и закономерностях электродугового безвакуумного синтеза карбидов переходных металлов IV-V групп и высокоэнтропийного карбида (TiZrNbHfTa)C	210
ГЛАВА 5. Разработка физических основ технологии синтеза материалов на основе карбида кремния при утилизации промышленных отходов безвакуумным методом.	212
5.1. О синтезе карбида кремния и получении материалов на его основе.....	212
5.1.1. Основные методы получения и характеристики карбида кремния.	212
5.1.2. Экспериментальные исследования процессов получения карбида кремния в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока и влияния рабочих параметров на фазовый состав продукта.....	214
5.1.3. Классификация различных морфологических типов микронных и наноразмерных кристаллов карбида кремния, получаемых в плазме дугового разряда постоянного тока.	227

5.1.4. Методика очистки продуктов синтеза порошков карбида кремния от избытка углерода.....	237
5.1.5. Формование объемных керамических материалов и высоконаполненных металломатричных композитов методом искрового плазменно спекания с использованием синтезированного карбида кремния.....	243
5.1.6. Выводы о возможности синтеза и закономерностях процесса получения карбида кремния безвакуумным электродуговым методом.....	251
5.2. Безвакуумный электродуговой метод как научно-технические основы технологии переработки золошлаковых отходов.....	252
5.2.1. Плазменные методы как физическая основа промышленной технологии переработки золошлаковых отходов.....	252
5.2.2. Особенности методики при обработке порошка золы плазмой дугового разряда постоянного тока безвакуумным методом.....	254
5.2.3. Экспериментальное исследование морфологии, состава, структуры и свойств материалов, полученных в результате воздействия углеродной электродуговой плазмы на золошлаковые отходы.....	255
5.3. Выводы о возможности применения разработанных метода и оборудования в качестве физических основ технологии получения материалов на основе карбида кремния.....	269
Основные выводы	271
Заключение	274
Список используемых источников.....	276
Приложение 1. Копии полученных патентов и авторских свидетельств.....	329
Приложение 2. Копии актов внедрения результатов работ.....	339

Введение

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.

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.

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.

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 TiZrNbHfTaC₅ под действием дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде; установлены необходимые параметры синтеза и подготовки исходных компонентов (время помола эквимольных смесей порошков оксидов металлов или порошков металлов

и углерода – не менее 6 часов, плотность потока энергии не менее 29 Вт/мм², количество подведенной энергии не менее 318 кДж), обеспечивающие формирование высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC₅.

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).

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 иницировании 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.

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»).

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.

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.

ГЛАВА 1. Анализ современного состояния экспериментальных исследований в области физико-химических процессов, методов и оборудования для получения углеродсодержащих материалов

1.1. Развитие исследований в области физических основ, методологии и физико-химических процессов электродугового синтеза

История использования явления дугового разряда в прикладных аспектах методов получения различных материалов длится уже более века. В конце 19 века Анри Муассаном создана электродуговая печь, конструкция которой применяется и в современном мире для получения различных материалов [1]. Муассон считается первым человеком, систематически использовавшим различные типы электрических печей для синтеза карбидов металлов и неметаллов [2], в том числе карбидов редкоземельных металлов [3]. При этом исследования того периода испытывали значительные затруднения в области идентификации продуктов, полученных в ходе экспериментов, в вопросах достижения вакуума и формирования защитной атмосферы, а также поддержания дугового разряда с заданными вольтамперными характеристиками ввиду несовершенства источников тока для электропитания дуговых установок того времени [1]. В середине 20 века наблюдается активное развитие в области технологий электродуговой сварки, и соответственно, источников электропитания сварочных аппаратов. Вольтамперные характеристики и режимы работы этих источников отлично подходят для инициирования и поддержания дуговых разрядов в диапазоне токов, подходящих для синтеза различных материалов [1]. И, несмотря на значительные массово-габаритные характеристики источников электропитания, в последующие годы их использование стало практически повсеместным.

Начиная с 1960-х годов разработан ряд технических решений, реализующих электродуговые источники плазмы, функционирующих при рабочем диапазоне постоянного тока от 40 А до 100 А [4]. С этого времени и до конца 1980-х годов активно развиваются плазменные технологии в области получения оксидов металлов, а также карбидов, боридов, нитридов и их комбинаций [5]. Широкое

применение плазмы в различных отраслях стало возможным благодаря созданию электродуговых плазмотронов, разработка которых связана, в том числе, с изучением вопросов ионных двигателей и аэродинамических испытаний [6]. Плазмохимический метод синтеза материалов сегодня, как и ранее, считается перспективным для получения различных карбидов, боридов, нитридов и оксидов, технологии плазмохимического синтеза активно развивались в мире и в России в том числе [7]. Основными недостатками метода являются широкое распределение частиц по размерам, а также значительное содержание примесей в продукте [8], что во многом обусловлено эрозией электродов и высоким градиентом температурного поля плазменного факела. К достоинствам следует отнести потенциально высокую производительность, определяемую высокими скоростями протекания реакций [6]. Существует множество вариантов типовых конструкций установок для реализации плазмохимических процессов. Современные плазменные установки можно классифицировать по ряду признаков: по типу электропитания (постоянный ток, переменный ток, импульсный ток), по конструкции электродной системы (жидкие, твердые электроды, электроды с различным химическим составом), по количеству очагов генерации плазмы (одно и многоструйные) и т.п. По конструктивному исполнению можно выделить три основных типа: 1. с реактором совмещенного типа; 2. с реактором раздельного типа, 3. с реактором раздельно-совмещенного типа [6]. Реакторы первого типа представляют собой электродную систему, помещенную в замкнутое пространство; таким образом, область генерации плазмы от дугового разряда совмещена в пространстве с зоной протекания реакции. Реакторы второго типа – раздельного, или иначе именуемые струйными, – характеризуются наличием очевидно разделенных двух конструктивных зон: отделения для генерации плазмы, как правило, плазмотроном, а также зоны подачи реагентов и протекания желаемой реакции, куда транспортируется плазма. Реакторы третьего типа – это «гибриды» первых двух типов. На базе множества разработанных устройств генерации плазмы в настоящее время реализуется ряд известных методик получения материалов: химическое осаждение из пара (CVD) [9]; катодное дуговое напыление (PVD) [10]; получение материалов пучках или

струях плазмы [11, 12], получение материалов в «фильтрованной» вакуумно-дуговой плазме [13]; дуговое плавление [2]. Все большее значение в вопросах синтеза огромного разнообразия материалов, которые можно получить с использованием плазмы, играет цена получаемого продукта, которая складывается во многом из энерго- и ресурсоэффективности процесса, стоимости установки и ее обслуживания; эти факторы ограничивают внедрение и промышленное применение разработанных методов получения ряда материалов [14-16]. Плазмохимические реакторы постоянного тока совмещенного типа отличаются высокой эффективностью, относительно простой конструкцией [6]. Подобные устройства считаются относительно привлекательными экономически: удельная цена установки может составлять в среднем около 0,2-1,0 USD за 1 Вт установленной мощности [17]. Тем не менее, вопрос создания плазмохимического реактора остается на сегодня достаточно непростой технической задачей [6], как и снижение стоимости установок, производимого продукта синтеза, его очистки от примесей [8], обеспечение безопасности проведения работ [7]. Таким образом, поиск новых методов и устройств для реализации процессов электродугового синтеза остается актуальной задачей.

1.2. Основные экспериментальные методы и технологии получения порошковых материалов

1.2.1. Пиролиз

Синтез материалов посредством пиролиза предполагает термическое разложение соединений, содержащих все необходимые компоненты синтезируемого материала. В результате нагрева в бескислородной среде прекурсор разлагается с выделением газов, а в конденсированном состоянии остается искомый продукт [8]. В качестве прекурсоров часто используются металлоорганические и органические соединения, в том числе углеводороды. В зависимости от состава исходных материалов и целей проведения пиролиза могут применять различные катализаторы [18, 19]. Инициирование каталитического пиролиза обычно происходит за счет нагревания подложки различными техниками: резистивный нагрев, помещением реактора в область высоких

температур, электрическими разрядами [20], лазерным и микроволновым излучением [21, 22]. Также пиролитическая установка может оснащаться ультразвуковыми генераторами [23, 24].

Метод активно применяется для получения углеродных материалов, в частности углеродных нанотрубок [21, 25], ввиду низкой стоимости процесса синтеза [26]. Пиролиз активно применяется для синтеза нитридов углерода (углеродных материалов, допированных азотом) [27, 28], в том числе различных 2D-материалов [29].

В последние годы все более популярным направлением применения пиролитических технологий становится переработка биомассы, а также полимерных отходов с целью получения из них топлива и масел, применяемых в энергетике и химической промышленности [30]. Такие разработки часто находят применение помимо задач выделения искомого соединения (газа, масел и др.) также в области переработки полимерных [31, 32], древесных и других отходов [33].

В качестве достоинства метода можно отметить низкое содержание примесей и узкое распределение частиц по размерам, а также возможность получения вместе с искомым продуктом попутно водород и другие потенциально важные горючие смеси. Недостатком является требования к исходному разлагаемому материалу, который обязательно должен содержать в составе все необходимые компоненты будущих продуктов; а также необходимость длительной выдержки исходного сырья при относительно высоких температурах, что влечет за собой значительные энергетические затраты.

1.2.2. Механосинтез

Механосинтез является одним из наиболее популярных методов получения множества различных ультрадисперсных материалов. Метод основывается на механическом воздействии на твердые тела с целью их измельчения и перемешивания компонентов. В результате активируется химическое взаимодействие веществ; при этом процесс можно разделить на множество стадий, таких как деформация структуры реагентов и накопление линейных и точечных

дефектов, измельчение вещества на отдельные агрегаты, формирование метастабильных состояний, гомогенизация и релаксация продуктов [8]. Рассматриваемый метод позволяет получать относительно с высокой производительностью порошки металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов, в том числе на основе оксидов [34, 35], нитридов [36].

Механоактивация реализуется при помощи нескольких типов мельниц или вибрационных установок. Процесс реализуется в реакторе цилиндрической формы, в который загружаются исходные реагенты, а также твердые тела в виде металлических или керамических шаров. Основными регулируемыми параметрами, позволяющими осуществлять управление, являются: длительность воздействия; отношение массы шаров и реагентов; отношение объемов, занимаемых шарами и исходными реагентами, а также общий объем реактора, размеры и состав шаров; скорость вращения (для мельниц), частота и амплитуда вибраций (для вибро-установок) [37]. Реактор обычно заполняется инертным газом для предотвращения нежелательных реакций [37], или же газовая среда может быть источником одного из реагентов, например, азота, или аммиака для получения нитридов [36, 38]. Механообработка материалов может как дополняться другими (немеханическими) видами воздействий, например, микроволновым облучением компонентов [35]; так и дополнять другие методы воздействия, например, в качестве подготовки порошковых материалов консолидации [39].

Основными недостатками рассматриваемого метода являются длительность процесса, измеряемая в десятках и сотнях часов, а также загрязнение продукта материалом реактора и шаров. В качестве достоинства можно отметить широчайший перечень синтезируемых материалов и их компонентов, а также возможность получения относительно больших количеств продукта.

1.2.3. Детонационный синтез

Метод реализуется благодаря генерации ударной волны в процессе взрыва и ее воздействию на исходные реагенты. Энергию взрывных процессов исследователи активно используют для осуществления фазовых переходов в различных материалах. Считается, что при использовании смеси тротила и

гексогена (50/50) можно достичь в ударной волне давлений до 22 ГПа и температуры около 3200 К [40]. Благодаря возможности реализации высоких скоростей охлаждения вероятно стабилизация высокотемпературных метастабильных фаз [8], для этой цели применяются различные теплоотводы, например, металлические частицы, смешиваемые с исходными реагентами. Достоинствами метода можно считать высокую производительность, возможность синтеза редких метастабильных фаз, отсутствие необходимости применения дорогостоящих катализаторов [41], очевидно, недостатками является опасность и сложность закупки, транспортировки, использования взрывчатых веществ.

Особую роль в становлении рассматриваемого метода сыграло развитие технологий получения детонационных ультрадисперсных алмазов в 60х годах 20 века [42]. Эффективность метода можно оценить следующим образом: около 8-9% массы исходного взрывчатого вещества переходит в алмазную фазу [43] при использовании зарядов массой порядка 10 кг в объеме камеры порядка 100 м³ [41]. Полученные детонационным методом алмазы очищаются от примесей азотной кислотой при высоких давлениях и температурах [40]. Применяют детонационные алмазы в различных сферах как модифицирующие добавки в жидкие и твердые (в том числе полимерные) материалы [44] в качестве упрочняющего, антифрикционного [45] агента. Помимо алмазов детонационным методом можно синтезировать и другие материалы, при этом синтезируемые кристаллические фазы будут загрязнены продуктами детонации, очистка от которых может осуществляться (по аналогии с алмазными материалами) при помощи кислот.

1.2.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез является одним из активно применяемых методов для получения различных материалов (керамических, интерметаллических, композиционных) [46, 47]. Метод базируется на экзотермической самоподдерживаемой реакции, в которой формируется область высоких температур (от 1000 К до 6500 К [47]). Метод открыт и активно развивался в 60-х годах 20 века на территории СССР [46], изучается экспериментально и теоретически учеными всего мира последние десятилетия. Согласно принятой

классификации в составе метода можно выделить три основные группы реакций, осуществляющих синтез тех или иных материалов. Первый тип – это соединение двух элементов, например, получение карбида титана из углерода и титана ($\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$); второй тип – это восстановление одного элемента из его оксида путем окисления второго, например, образование железа и оксида алюминия при взаимодействии оксида железа и алюминия ($3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$); третий тип – это образование комплексных оксидов, например, $\text{BaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3$ [48]. Среди достоинств метода следует отметить высокую производительность и относительно высокую чистоту продуктов, возможность синтеза широкого ряда различных материалов [49, 50], достижение высоких скоростей нагрева и охлаждения, а также достаточно высоких температур [51]. Среди множества различных материалов, получаемых рассматриваемым методом, следует выделить сверхтвердые и тугоплавкие порошки карбидов, нитридов, боридов, оксинитридов; обычно в качестве газообразной среды таких процессов применяются азот и аргон, при этом известна и методика получения карбидных и нитридных материалов в воздушной среде [51, 52]. Механизм формирования карбидов и нитридов при проведении СВС в воздушной атмосфере описывается в современных работах следующим образом: реакция начинается с окисления и образования оксидов в области инициирования реакции на одной из границы раздела «образец-воздух»; далее происходит формирование и распространение волны горения и, соответственно, области высоких температур, скорость распространения которой вглубь образца значительно выше скорости прохождения кислорода в плотной среде образца; в результате в центральной части образца формируется на некоторое время область с некоторым низким содержанием кислорода; при наличии азота или углерода в данной области в условиях высоких температур формируются карбиды и нитриды.

Возможность реализации синтеза на воздухе в совокупности с высокой скоростью процесса позволяют рассматривать метод СВС как основу для развития промышленных методов производства порошковых материалов. При этом средний размер частиц в продуктах СВС обычно составляет около 1-5 мкм [8]; этот важный параметр порошков, синтезируемых методом СВС, обуславливает необходимость

их дробления и помола в случае необходимости получения субмикронной и наноразмерной фракций.

1.2.5. Газофазный синтез и конденсация паров

Метод, основанный на испарении различного сырья и конденсации продуктов синтеза (CVD) активно применяется для получения множества различных материалов. Значительно удалось развить технологии получения алмазов и материалов на их основе [53] в рамках рассматриваемого метода. В качестве исходных реагентов может использоваться множество углеродсодержащих соединений, в том числе на основе газообразных углеводородных смесей [54]. Несмотря на значительные успехи в выращивании алмазных и других пленок методом CVD, остается и ряд сложностей: 1. подложка для нанесения пленки требует относительно сложных подготовительных операций; материал подложки не должен претерпевать изменений при температурах до 1000 °C; в синтезируемой смеси может присутствовать как sp^3 так и sp^2 углерод; кроме того, низкая производительность остается сдерживающим фактором для промышленного производства материалов методом CVD [54]. Для изменения свойств получаемых материалов на основе углерода, в число исходных реагентов вводят бор, фосфор, азот, цирконий, титан [53]. Особый интерес представляют аморфные [55, 56] и кристаллические соединения, близкие к гипотетическим углеродным и углеродным допированным азотом структурам. Особенностью таких материалов является высочайшая твердость до 60 ГПа [57]. Другим важным направлением метода является синтез материалов на основе кремния для применения в возобновляемой энергетике [58], а также сверхтвёрдых материалов на основе карбида кремния, карбонитридов кремния [59]. Метод может дополняться другими методиками, в том числе системами эпитаксиального роста [60].

В связи с необходимостью создания разряженной атмосферы с давлением вплоть до 1 Па [61], низкой скорости синтеза [54], рассматриваемый метод на современном уровне техники не пригоден для промышленного производства

объемных материалов или порошков для формования; применение метода представляется целесообразным для осаждения износостойких покрытий [62].

1.2.6. Плазменные струи как физическая основа методов термического воздействия для реализации синтеза материалов с заданными свойствами

Генерация плазменных струй, как направление развития науки и техники активно развивалось на территории СССР в 1960-1980 годы с целью решения задач ракетостроения, а также отчасти и материаловедения [5]. С целью осуществления синтеза того или иного материала обычно применяется плазмохимический реактор раздельного типа [6], состоящий из герметичной камеры в пространство которого истекают плазменные струи из одного или нескольких плазмотронов. Электродуговые плазмотроны непрерывного и импульсного действия [5], как правило, представляют собой систему электродов, образующих своей формой сопло или коаксиально расположенную систему трубок, куда в процессе горения дугового разряда подается плазмообразующий газ и, в случае необходимости, иные вещества. Под действием высоких температур реализуются желаемые процессы синтеза материала в соответствии с его диаграммой состояний.

Крайне важным направлением с высокой практической ценностью является генерация потоков плазмы при атмосферном давлении газовой среды для получения различных функциональных покрытий. В частности, особую роль занимают оксидные покрытия, которые могут формироваться при обработке рабочей поверхности потоком плазмы в атмосферных условиях [63]; таким путем можно сформировать покрытия с улучшенными прочностными характеристиками, специфичными электрофизическими, химическими и оптическими свойствами.

При помощи плазмотронов получают различные материалы: оксиды, бориды, [64], нитриды [65], карбиды и их комбинации [5]; также следует отметить, что в настоящее время рассматриваются вопросы экономической целесообразности производства синтетического алмаза рассматриваемым методом [14].

В последние годы популярным приложением плазмотронной техники становится утилизация промышленных и бытовых отходов, в частности углеводородных [66, 67] и попутного получения при их разложении углеродных

ультрадисперсных материалов [68]. Достигаемые температуры порядка 10^4 К в совокупности с высокой скоростью нагрева, различными видами генерируемого излучения позволяют плазменным методам вести утилизацию различных отходов, представляющих опасность для жизни и здоровья людей и других живых существ.

1.2.7. Электровзрыв как метод получения порошковых материалов

Методом электровзрыва проводников получают различные порошки, а также функциональные покрытия. Отличительной особенностью таких покрытий [69] является возможность их нанесения на внутренних поверхностях тонких труб, профилей различной формы, каналов [69]. Метод электровзрыва проводников реализуется в результате достижения скорости нарастания тока порядка 10^9 А/с и при его плотности не менее 10^6 - 10^7 А/см² [70, 71]. При этом типичное время процесса составляет от микросекунд до миллисекунд [71, 72]. Метод реализуется как в газообразной [73] диэлектрической среде, так и в жидкой [74], в частности в воде [75]. Энергоемкость процесса получения продукта синтеза составляет порядка 10-100 кДж/г. Ведутся как экспериментальные, так и теоретические исследования [76, 77] для управления фазовым составом продукта, в частности, варьированием величиной подведенной энергии [70]. В некоторых случаях, для хранения синтезированных материалов требуется их предварительная пассивация [78] для снижения риска возгорания порошков на воздухе [79], что характерно, в частности, для алюминиевых порошков, полученных рассматриваемым методом [80].

Рассматриваемым методом получают различные материалы, в частности на основе алюминия, меди, углерода, железа, титана, вольфрама, молибдена, никеля платины [81, 82]. Упомянутые выше материалы в исходном состоянии натягиваются между силовыми контактами в виде проволоочки, обычно диаметром порядка 0,1 мм. Относительно небольшая масса такого проводника является технологическим ограничением достижения производительности промышленных масштабов. Кроме того, развитие метода сильно ограничивается высокой стоимостью сильноточного высоковольтного источника электропитания, входящего в состав установки (обычно емкостного типа [83]), срок службы которого ограничен числом рабочих циклов разряда и заряда. Ресурс большинства

импульсных высоковольтных конденсаторов составляет порядка 10^4 циклов, что с учетом получения за один рабочий цикл порошкового продукта в количестве, не превышающем 1-10 г, не позволяет предполагать возможность реализации промышленного производства на основе рассматриваемого метода. Кроме того, подобные электроимпульсные установки должны обслуживаться высококвалифицированным персоналом с оформленным соответствующим образом допуском к высоковольтному оборудованию, что существенно ограничивает применение данного метода.

1.2.8. Термобарический синтез

Термобарические методы получения и консолидации (спекания) материалов основываются на создании повышенных давлений и температур, инициирующих в зависимости от достигаемых параметров (давления и температуры) различные процессы: фазовые переходы, взаимодействие исходных компонентов, формование. Часто процесс реализуется в прочной пресс-форме, в которую помещается исходный образец между пуансонами. Система может оснащаться микроволновым, лазерным, резистивным и иным подогревом. Режимные параметры могут подбираться в соответствии с диаграммами состояний веществ. Экспериментально на установках высокого давления достигают давлений до 38-42 ГПа при температуре 2000-3000 °С (для синтеза углерод-азотных материалов) [84, 85], в теории рассматривают возможность достижения давлений до 100-200 ГПа [85, 86]. Данным методом получают важнейшие сверхтвердые материалы, такие как алмаз и кубический нитрид бора [87].

В составе рассматриваемого метода можно выделить группу по функциональной реализации установок, позволяющих пропускать постоянный, переменный или импульсный электрический ток через образец в процессе его уплотнения. Основная масса работ, посвященных рассматриваемому методу, опубликована после 2000 года [88]. Наиболее популярной модификацией является так называемое «искровое плазменное спекание» (spark plasma sintering), реализуемое при импульсных токах высокой амплитуды, позволяющих достигать высоких скоростей нагрева и быстрое (в течение нескольких минут) спекание

образца в графитовой пресс-форме. Этой модификации будет посвящен отдельный раздел настоящей работы.

1.2.9. Лазерные, электронные и ионные пучки для синтеза материалов в газовой и жидкой рабочей среде

Научное направление применения лазерных и электронных пучков для решения задач синтеза материалов и модификаций поверхности появилось приблизительно в середине 20 века [89], стало более активно развиваться с 2005 года после появления в свободной продаже устройств генерации соответственно лазерного и электронного сфокусированного излучения (Arcam AB, Sweden; EOS, Germany) [90].

Лазерные и электронные пучки применяются для синтеза и модификации различных материалов в газовой и жидкой рабочей среде [91-93]. Распространенными газами являются гелий, водород, азот, аргон, углекислый газ и элегаз [94]. В качестве жидкой среды часто могут использоваться водные растворы [93]. Широкий диапазон энергий сфокусированного электронного или лазерного пучка позволяет осуществлять плавление или испарение исходных реагентов. К примеру, при плотности тока электронного пучка до 21 мкА/см² возможно достижение достаточно высоких температур подложки до 1000-1200 °С при экспозиции порядка 10-20 секунд.

С использованием лазерных и электронных пучков получают широкий круг различных ультрадисперсных материалов: таких как алмаз, кубический карбид бора, нитрид углерода, графен, металлы и их оксиды [89, 95, 96]. К недостатку рассматриваемого метода можно отнести крайне невысокую производительность [91].

1.2.10. Синтез в электротермическом кипящем слое

Одним из перспективных подходов к получению ряда материалов, в частности, карбидов кремния, карбидов ряда металлов является синтез в электротермическом кипящем слое. Метод реализуется за счет выделения джоулева тепла в токопроводящем слое углеродных частиц, в который подается оксид кремния или другой исходный реагент [97, 98]. Под действием высоких

температур происходит карботермическое восстановление оксида с образованием СО, который удаляется системой вентиляции реактора. При реализации метода используются инертные газы для продувки камеры и удаления воздуха и влаги из реакционной зоны. Среди достоинств метода следует отметить возможность работы в непрерывном циклическом режиме, относительно высокий коэффициент полезного действия в процессе нагревания исходного сырья током, высокие скорости протекания реакции за счет образования микроплазменных каналов между частицами псевдокипящего слоя, использование низковольтного источника электропитания с рабочим током порядка 100-150 А, что не требует создания специализированной системы электроснабжения для установок лабораторной мощности. К недостаткам метода можно отнести ограничения, связанные с необходимой электропроводностью используемого исходного сырья.

1.2.11. Электродуговой синтез

Метод основан на достижении высоких температур и генерации плазмы электрическим разрядом в присутствии исходных реагентов и при необходимости – катализаторов; исходные реагенты могут быть как газообразными так твердыми или жидкими. Данный метод можно разделить на три основные группы по типу электропитания: на постоянном токе (DC), переменном токе (AC), а также на импульсном токе [99]. Наиболее простыми с точки зрения технической реализации (и соответственно, стоимости) считаются электродуговые плазмохимические реакторы постоянного тока. В свою очередь, системы на импульсном токе, как правило, питаются от высоковольтного источника, снабженного быстродействующим коммутационным оборудованием; в качестве источника электропитания часто используются емкостные и индуктивные накопители энергии [100-103], что определяет их высокую стоимость и сложность технической реализации.

Дуговой разряд вне зависимости от типа электропитания, обычно инициируется в герметичном реакторе, заполненном инертным газом или газом-источником того или иного химического элемента для реализации синтеза; рабочее давление газовой среды может составлять от единиц Па до нескольких МПа [104].

Электродуговым методом получают различные материалы: углеродные ультрадисперсные материалы [99, 105-107], порошки металлов, оксиды [100, 108-109], карбиды [110-111].

Электродуговые системы постоянного тока более подробно рассмотрены в последующих разделах настоящей работы.

1.2.12. Метод искрового реакционного плазменного спекания

Метод искрового плазменного спекания активно применяется во всем мире для консолидации порошковых материалов и получения керамики. Метод становится крайне популярным среди мирового научного сообщества в последние 10-15 лет, как это видно по динамике публикационной активности работ, посвященным различным аспектам рассматриваемой техники [112]; причем только в период с 2000 г. по 2010 количество ежегодно публикуемых статей возросло примерно в 10 раз. Системы искрового плазменного спекания позволяют реализовать нагрев порошкового образца, помещенного в графитовую пресс-форму, посредством импульсных токов в процессе его сжатия пуансонами. Как правило, процесс проводят в вакууме или в атмосфере защитного газа. Скорость нагрева может достигать 600 К/мин [112], максимальная температура – выше 2100-2200 °С [113, 114] при давлении до 70 МПа [115]. Такие параметры позволяют реализовать процесс спекания образца в течение относительно короткого времени от 5 до нескольких десятков минут [116].

Благодаря реализуемым параметрам возможно как реализовать высокоплотную керамику с плотностью, близкой к 100% [114, 117], так и производить синтез различных материалов, таких как бориды, карбиды, оксиды [118-120]. С целью увеличения доли синтезируемой кристаллической фазы и минимизации содержания исходных реагентов обычно прекурсоры обрабатывают при помощи шаровой мельницы при длительности воздействия от 10 минут до нескольких часов и в некоторых случаях до нескольких дней [119]. Основной областью применения рассматриваемого метода является спекание высокоплотной керамики; данный метод постепенно вытесняет традиционные подходы к горячему прессованию порошковых материалов и реже используется как метод

осуществления химических реакций между исходными компонентами. Реакционное искровое плазменное спекание ограничено набором исходного сырья, такого состава, которое не формирует газы в процессе спекания.

1.3. Синтез порошковых материалов с применением плазмы дугового разряда постоянного тока

Плазменные методы синтеза различных соединений привлекательны возможностью достижения высоких температур ($\sim 10\,000\text{ K}$) и высоких скоростей протекания реакций. Однако применение плазменных реакторов существенно ограничено их ценой, относительной сложностью конструкции, стоимостью получаемых материалов. Плазменные реакторы различной конструкции известны уже более века, но при этом поиск научно-технических решений, направленных на развитие плазменных методов продолжается и сегодня. Развитию плазменных методов способствуют современные достижения в области силовой электроники, а именно, выпрямительно-инверторной техники, коммутаторов, систем автоматизированного управления.

1.3.1. Современные источники электропитания для электродуговых устройств как основа экспериментального плазменного реактора

Как упомянуто ранее, история применения электрической дуги постоянного тока при решении задач получения различных материалов, насчитывает более 100 лет [1]. Современный уровень техники и технологий позволяет снять ряд технических ограничений электродуговых методов синтеза, связанных с анализом синтезированных продуктов, с управлением режимами работы установки и ее автоматизации, а также технических характеристик и конструкцией источников электропитания. Для лабораторных исследований в рамках обсуждаемых задач материаловедения приемлемый и достаточный диапазон рабочих токов источника электропитания составляет от 20-40 А до 150-200 А [1, 4, 121], что позволяет реализовать температуры плазмы свыше $10\,000\text{ K}$ [14, 122]. Увеличение силы тока свыше 200-250 А ведет к необходимости введения в схему установки охлаждающих систем [4], а также необходимости организации специализированного распределительного устройства для обеспечения

электроснабжения. Поэтому для реализации электродуговой установки постоянного тока для плазмохимического синтеза необходим источник энергии, способный работать в непрерывном и/или повторно-кратковременном режиме при силе тока до ~200-250 А. Кроме того, величина силы тока является параметром, позволяющим влиять на фазовый состав продуктов [123], в этой связи источник тока должен быть регулируемым. Источник электропитания должен, в том числе, характеризоваться высоким уровнем надежности, безопасности, должен быть энергоэффективным, не должен оказывать значительное воздействие на питающую сеть (в отношении генерации высших гармоник, и как следствие несинусоидальности сетевой кривой напряжения, провалов напряжения, ложного срабатывания систем релейной защиты и автоматики). В последние годы в мире налажено промышленное производство выпрямительно-инверторных источников постоянного тока для ручной дуговой сварки. Стоимость таких устройств составляет порядка 10-20 тыс. рублей при присоединенной полной мощности до 10 кВА; при этом считается, что стоимость источника тока составляет приблизительно 15%-30% от общей стоимости оборудования электродугового плазмохимического реактора постоянного тока [17]; таким образом, наличие в свободном рыночном обороте выпрямительно-инверторных преобразователей с низкой стоимостью существенно влияет на доступность основных узлов и деталей дуговых реакторов. Источники питания для электродуговой сварки характеризуются подходящей для реализации плазмохимических процессов вольтамперной характеристикой [1], а также рядом иных важных характеристик, таких как: наличие встроенной системы стабилизации и регулирования силы тока, системы поддержания стабильного горения дуги (ассистирующие системы инициирования дуги, защиты от «залипания» электродов), небольшая масса, возможность питания от стандартной (в том числе бытовой) сети электроснабжения. Перечисленные выше преимущества делают привлекательными современные выпрямительно-инверторные сварочные преобразователи для использования в составе системы электропитания плазменных реакторов. В настоящее время известны работы, описывающие применения сварочных источников тока для питания

электродуговых установок, синтезирующих углеродные материалы в газообразной или жидкой среде [14, 16, 124 - 126]. В таблице 1.1. приведены типичные технические характеристики ряда современных выпрямительно-инверторных источников постоянного тока, предназначенных для ручной дуговой сварки.

Таблица 1.1. Основные типичные технические характеристики источников питания постоянного тока.

№	Марка	Рабочий ток от - до, А	Напр. хол. хода, В	Мощность, кВА	Масса, кг	Цена, тыс. руб.
1	Интерскол ИСА-250/10,6	31-225	80	10,6	7,20	9,9
2	FUBAG IR 200	5-200	65	8,8	4,64	9,5
3	Сварог REAL ARC 200 (Z238)	15-200	60	7,1	4,00	8,9
4	Quattro Elementi B 205	10-205	85	6,8	5,30	12,4
5	Сварог PRO ARC 200 (Z209S)	10-200	63	9,4	5,20	28,7
6	COLT Condor 200	20-200	63	8,9	5,00	6,4

Судя по техническим характеристикам, каждое из приведенных выше устройств пригодно для использования в качестве источника питания электродуговой плазмохимической установки. Кроме того, эти устройства питаются, согласно паспортным данным, от однофазной бытовой сети 220 В (50 Гц), что обеспечивает возможность разработки на их основе систем, не требующих специальной модернизации стандартной низковольтной сети электроснабжения (однофазная сеть 0,4 кВ с глухозаземленной нейтралью). Кроме того, данные источники уже снабжены (как правило) защитой от перегрева, встроенной системой воздушного охлаждения полупроводниковых модулей, а также

стандартизированными клеммами подключения. Напряжение холостого хода источников колеблется в диапазоне от ~60 В до ~80 В, что представляется вполне достаточным для надежного инициирования дугового разряда при соприкосновении электродов под потенциалом. Габаритные размеры и масса обсуждаемых устройств приемлемы для создания на их основе лабораторных установок настольного исполнения. Рабочие параметры данных устройств уже оптимизированы для инициирования и поддержания дугового разряда в условиях нормального атмосферного давления. Внешний вид ряда устройств приведен на рисунке 1.1., типичная упрощенная схема – на рисунке 1.2.



Рисунок 1.1 - Внешний вид типичных выпрямительно-инверторных источников постоянного тока (таблица 1.1. строки 3 и 6)



Рисунок 1.2 - Типичная упрощенная схема сварочного выпрямительно-инверторного источника постоянного тока со встроенным преобразователем частоты.

1.3.2. Известные схемы разрядного контура дуговых реакторов

Огромное разнообразие материалов, из которых изготавливаются электроды для плазмохимических установок, а также технических решений для реализации желаемого режима работы и получения искомого материала обеспечивают практически бесконечный ряд всевозможных конструкций электродных систем. Их можно классифицировать по ряду таких признаков как наличие или отсутствие жидкого проводника, системы охлаждения; наличия катализаторов в составе материала электродов; наличие движущихся частей в составе электродной системы – приводов для позиционирования электродов; по форме, размерам и химическому составу электродов. Кроме того, плазмохимическая установка может содержать в своем составе наряду с основной электродной системой устройства для удержания плазмы в нужной области пространства реактора или ее отклонения [6, 127]. Несмотря на многообразие технических решений, можно сформулировать общие подходы и принципы к построению электродной системы современных электродуговых плазмохимических реакторов. Следует отметить, что описанная ниже классификация в первую очередь относится к геометрическим параметрам электродов, их взаимному расположению.

Наиболее простой конструкцией электродной системы является ее вариант с цилиндрическими соосно расположенными электродами (рис. 1.3.). В один из электродов может быть заложен катализатор в специальном продольном осевом отверстии, как правило, в анод [99, 128]. Такая система электродов применяется для работы как в жидкой [129-131], так и газообразной среде, в том числе в воздушной [132-133]. Наиболее распространена систем электродов типа «острие – острие» [134] (когда диаметр электрода в несколько раз меньше его длины), но встречается и вариант «плоскость-плоскость» [127], когда диаметр электрода превышает его длину (высоту). Следует отметить, что встречаются как варианты с горизонтальным расположением электродов, так и с вертикальным. Материал электродов, как правило, представляет собой тугоплавкий металл, так как электроды испытывают значительные тепловые нагрузки, в частности, нередко используется графит.



Рисунок 1.3 - Основные варианты конструкции электродной системы с соосно расположенными цилиндрическими электродами.

Практически аналогичной разновидностью электродной системы является конструкция, состоящая из одного электрода типа «острие» и второго - типа «плоскость», расположенными соосно (рис.1.4.). В этой конструкции один из электродов характеризуется значительно большей площадью сечения, как правило, это катод [135-137] (рис.1.4а), хотя иногда встречаются и варианты с обратной полярностью [138]. В ряде работ применены массивные катоды, внутри которых осуществляется циркуляция жидкого теплоносителя системы охлаждения установки, например, [139-140]. В одном из электродов, как правило в аноде, может быть заложен катализатор (в осевом продольном отверстии, как это видно на рис.1.4б). В редких случаях один из электродов может вращаться [141] (рис.1.4в) для обеспечения его равномерного износа или сбора продукта синтеза. Рассматриваемый вариант конструкции (и возможные ее модификации) с соосно расположенными цилиндрическими электродами является наиболее популярной схемой, в частности при получении углеродных ультрадисперсных материалов [99]. Такая схема применяется для работы в различных газовых и жидких средах, в том числе в воде [16], жидком азоте [121], в воздухе [142], гелии [143], водороде [144], газообразном азоте [145]; применяется как с возможностью использования катализаторов, так и без них; с естественным или принудительным охлаждением.

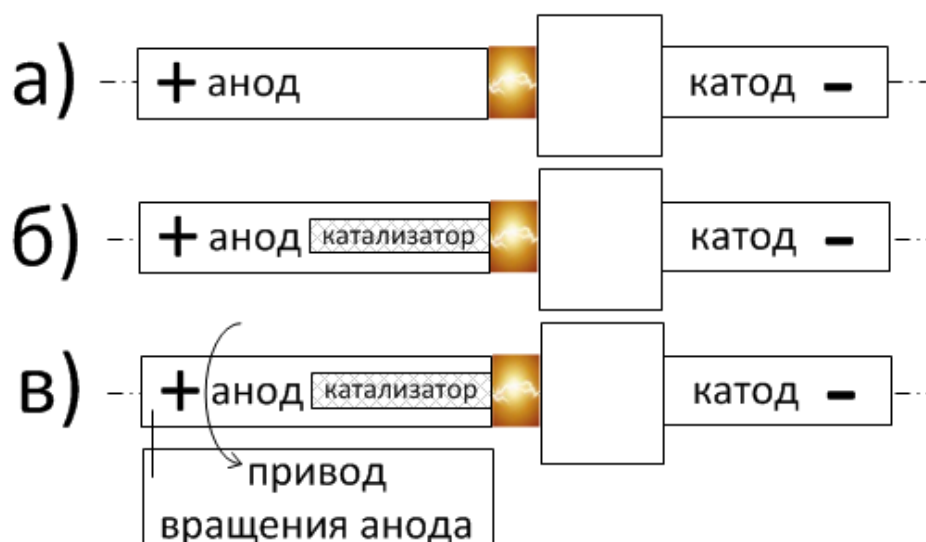


Рисунок 1.4 - Основные варианты конструкции электродной системы с соосно расположенными цилиндрическими электродами разного сечения.

Достаточно редко встречаются конструкции с электродами, расположенными под определенным углом, как правило, под прямым (рис.1.5а, б). При этом один из электродов может образовывать наклонную плоскость, перпендикулярно которой расположен второй электрод (острие), как показано на рис. 1.5а [146]. Известны схемы с использованием двух перпендикулярно расположенных «острия» (рис.1.5.б) [147].

Несколько более редкой и более сложной является система электродов, состоящая из цилиндрических вращающихся объектов, расположенных не соосно (рис. 1.5 в, г). Такая конструкция использована рядом исследователей с целью реализации попытки сбора и удаления так называемого катодного депозита (напыления), формирующегося за счет переноса массы с положительного электрода на отрицательный в процессе работы установки [99]. Встречаются конструкции, при которых реализуется вращение массивного катода вдоль своей оси, расположенной перпендикулярно оси анода [148] (рис 1.5в), или же при продольном (но несоосном) положении осей анода и катода [126] (рис 1.5г). В обоих случаях за счет плотно прилегающего к поверхности катода лезвия происходит отбор катодного депозита. Такая схема разрядного контура важна для реализации непрерывного режима работы установки, т.к. катодный депозит, накапливаясь, влияет на размеры разрядного промежутка и на его проводимость.

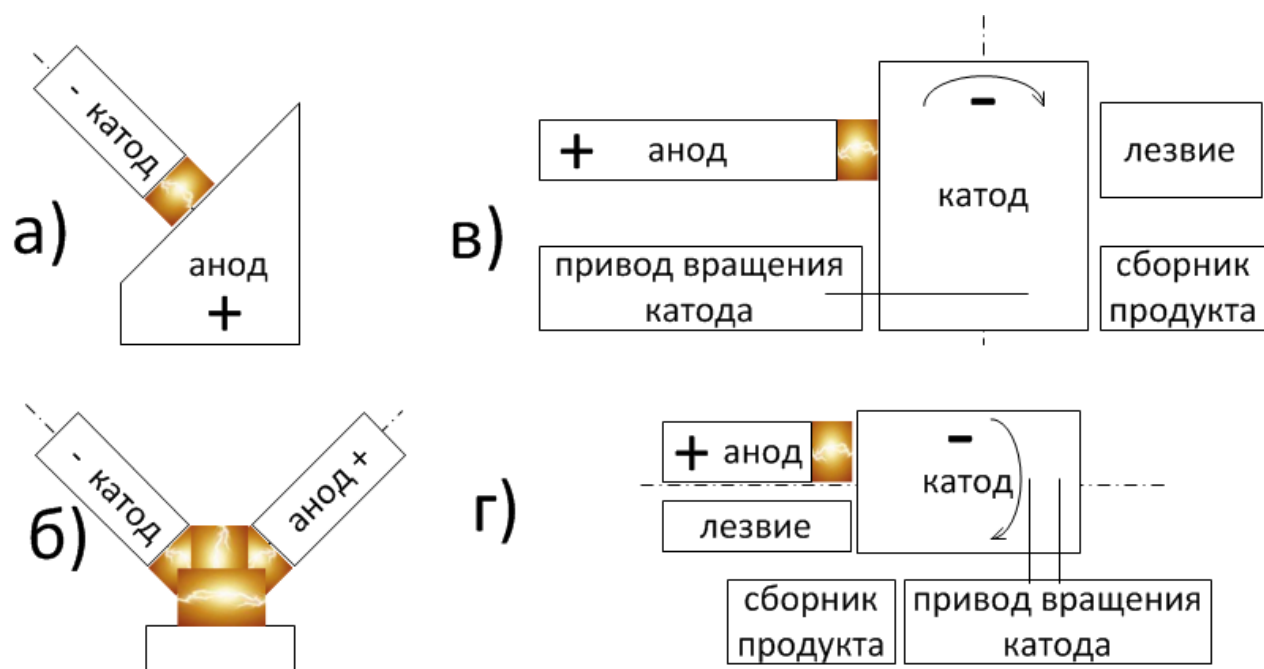


Рисунок 1.5. Основные варианты конструкции электродной системы с не соосно расположенными цилиндрическими электродами разного сечения.

Крайне редко встречаются варианты конструкции одного из электродов в виде «тигля» (стакана), внутрь которого помещается второй электрод типа «острие» (рис. 1.6в) [149], при этом внутри «тигля» может находиться жидкий (как правило расплавленный металл) проводник (рис. 1.6б) [6]. Плазмохимические реакторы с жидкометаллическими электродами обладают относительно невысоким тепловым КПД ввиду значительных потерь с поверхности расплава.

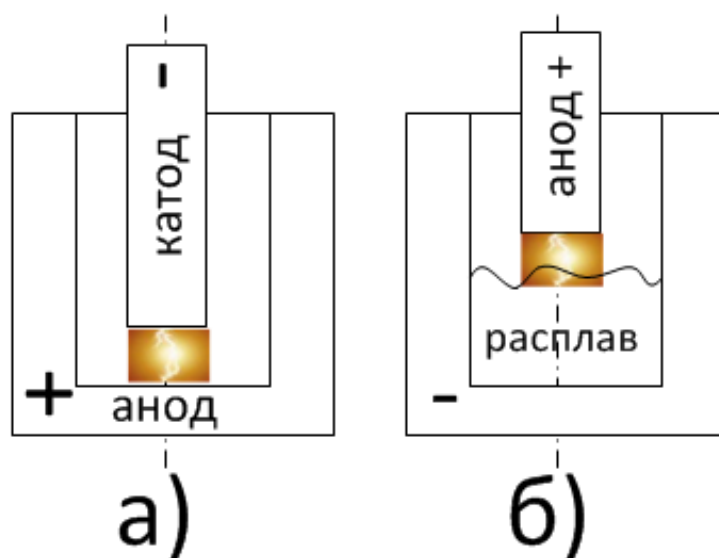


Рисунок 1.6. Конструкция электродной системы с одним из электродов в форме «тигля» (стакана).

Электроды, в большей степени анод, подвержены износу ввиду процессов абляции и электроэрозии, интенсивность которых зависит в первую очередь от плотности тока и количества электрической энергии. Значение силы тока, пропускаемого через электроды в процессе горения дугового разряда, является основной рабочей характеристикой электродуговых плазмохимических систем. Согласно работе [4] типичный диапазон рабочих токов для рассматриваемых систем составляет от 40 А до 100 А. Согласно проведенному обзору литературы, построена гистограмма распределения величины силы тока в рамках рассматриваемых опубликованных работ (рисунок 1.7).

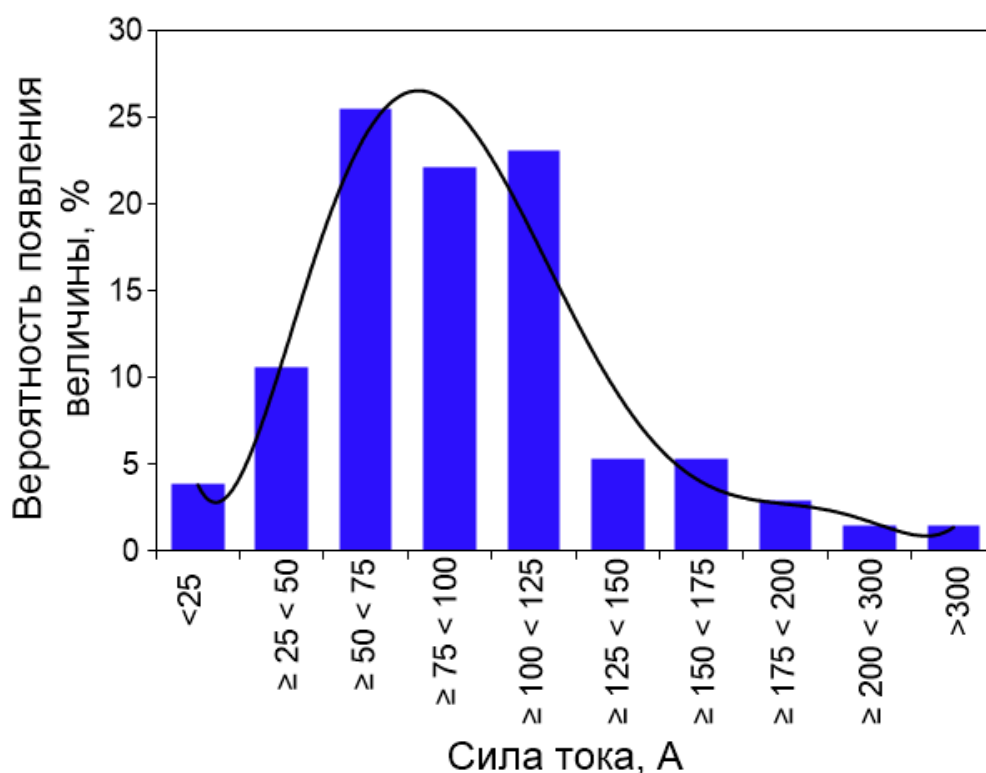


Рисунок 1.7. Гистограмма распределения величины силы тока при работе электродуговых плазмохимических реакторов постоянного тока

Согласно представленным данным, можно выделить максимум в диапазоне от 50 А до 125 А, на долю которого приходится 70 % всех изученных работ; эти факты позволяют выдвинуть предположение о целесообразности рассмотрения более широкого диапазона рабочих токов в рамках экспериментальных исследований по получению различных материалов электродуговым методом. Следует отметить, что практически во всех рассмотренных работах указано точное значение силы

тока, на которое настроен источник тока; однако в ходе рабочего режима установки непосредственно при горении дугового разряда величина силы тока может существенно отклоняться от планируемой как минимум ввиду непостоянства сопротивления разрядного промежутка; по этой причине представляется целесообразным дооснащение стандартных источников тока системой регистрации электрических параметров.

Представленная выше классификация конструкций электродной системы не претендует на исчерпывающую полноту, однако является обобщением порядка сотен современных работ (см. список используемых источников), в том числе ряда обзорных научных статей. Несмотря на возможность появления некоторых модификаций рассмотренных технических решений, базовые принципы остаются неизменными и могут быть приняты за основу для проектирования новых электродуговых устройств. По совокупности представленных данных можно выделить наиболее популярные конструкции: более 55 % проанализированных работ используют различные разновидности схемы соосного расположения двух цилиндрических электродов различного сечения; в более 31 % работ применена схема с двумя цилиндрическими соосно расположенными электродами равного сечения; и лишь 14 % приходится на все остальные - менее популярные схемы электродных систем. Одной из важных тенденций в рассматриваемой области является поиск методов снижения затрат на создание электродуговых плазменных реакторов и на их расходные материалы; в этой связи в последние годы активно развиваются исследования по использованию природного угля в качестве дешевого материала для изготовления электродов [150-151], а также по поиску эффективного и недорогого катализатора для синтеза искоемых материалов [152].

1.3.3. Рабочие газообразные и жидкие среды плазмохимических реакторов для получения материалов с определенными свойствами

Как упомянуто ранее, существует множество электродуговых установок постоянного тока, отличающихся конструкцией электродной системы, рабочей средой реактора, наличием или отсутствием вспомогательных систем охлаждения, удержания плазмы в заданной области и т.п. В данном разделе предпринята

попытка обобщить сведения, относящиеся к типовой схеме устройства электродугового плазмохимического реактора совмещенного типа, что в первую очередь связано с составом рабочей среды реактора.

Рассматриваемые электродуговые установки можно условно разделить по составу рабочей среды на три основные группы: 1. плазмохимические реакторы с газовой бескислородной инертной средой; 2. плазмохимические реакторы с жидкой инертной средой; 3. плазмохимические реакторы с газовой средой, содержащей кислород (в том числе кислород атмосферного воздуха). Рассмотрим основные схемы перечисленных групп. Следует отметить, что детально возможные варианты конструкций электродной системы рассмотрены в предыдущем разделе настоящей работы, поэтому в данном разделе электродная система показана схематически в виде одной из широко распространенной схемы: два соосно расположенных цилиндрических электрода различного диаметра.

На рисунках 1.8, 1.9 и 1.10 представлены типовые схемы электродуговых плазмохимических реакторов совмещенного типа, которые различаются составом рабочей среды. В составе реакторов можно выделить основные системы, которые являются общим признаком всех трех типов устройств, а также вспомогательные системы, которые вносят значительные отличительные признаки в тот или иной узел установки. Во всех случаях в устройстве присутствуют основные узлы, функционирование установки без которых невозможно. К таковым можно отнести источник питания и подключенные к нему электроды, которые вместе образуют разрядный контур и обеспечивают горение дугового разряда. Также, общей, но необязательной чертой всех реакторов являются наличие системы ручного [130] или электрического привода [141, 148] для перемещения одного из электродов для поддержания постоянной величины разрядного промежутка. Кроме того, типовой блок, характерный для каждой конструкции – это системы управления и регистрации электрических параметров, которые могут быть, реализованы и как часть источника электропитания, так могут быть и самостоятельными устройствами. Следует отметить, что, как правило, в большинстве работ в качестве системы регистрации электрических параметров применяются устройства

измерения тока, реже – одновременно устройства для измерения тока и напряжения. Из общей массы более 100 проанализированных работ лишь в нескольких (например, [153]) приводятся осциллограммы тока и напряжения, зарегистрированные в процессе горения дугового разряда. Это свидетельствует о значительном пробеле в знаниях о физических процессах, протекающих при получении порошковых материалов в плазме дугового разряда постоянного тока, несмотря на более чем 100-летнюю историю развития рассматриваемого вопроса. В целях визуализации процесса нередко исследователи используют фото-видео регистрирующее оборудование [13, 15, 107, 154], защищенное инфракрасными [155] и/или нейтрально-серыми светофильтрами.

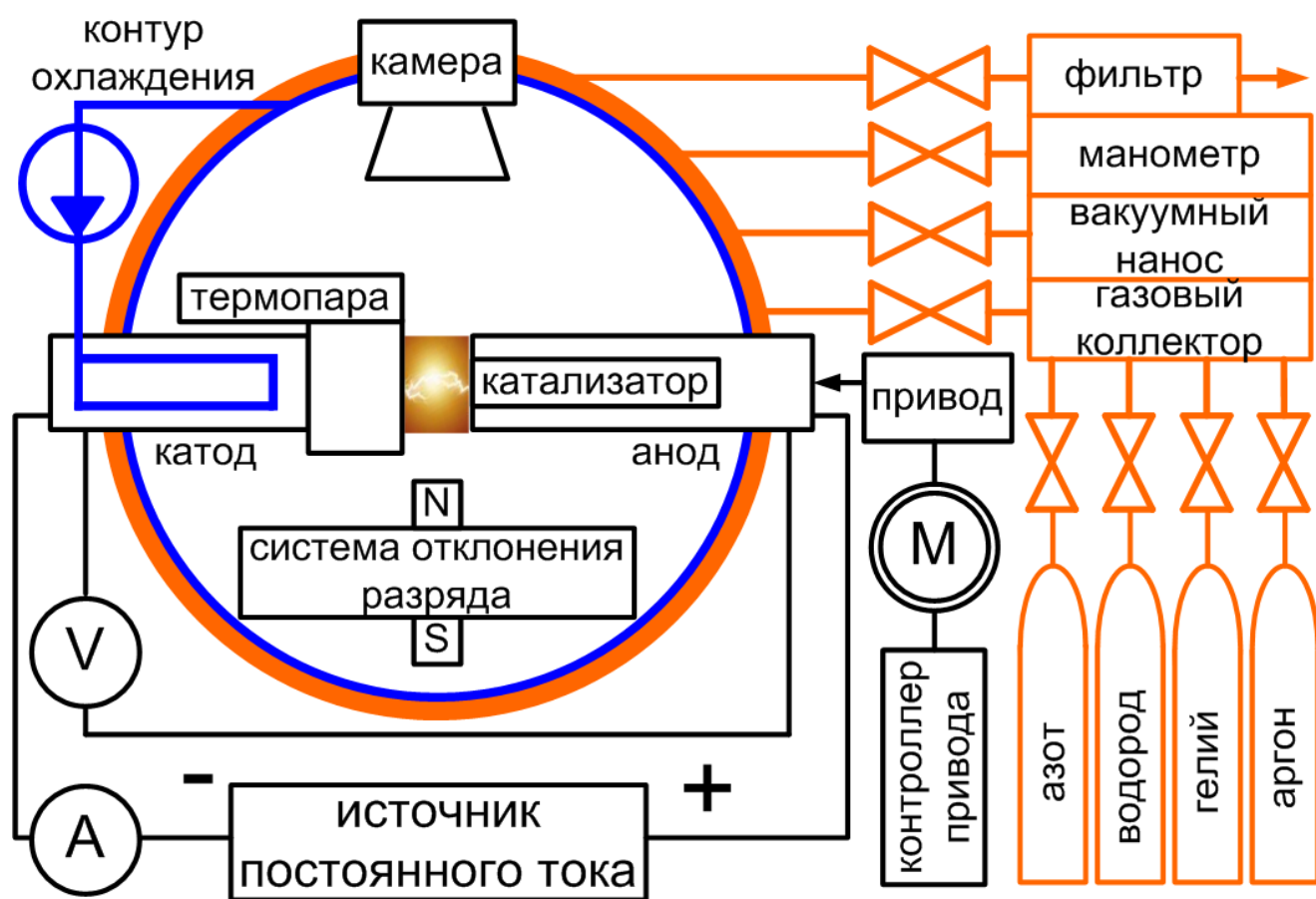


Рисунок 1.8 - Упрощенная принципиальная схема типичной плазмохимической электродуговой установки постоянного тока с реактором совмещенного типа с газовой защитной рабочей средой

Отличительной особенностью реакторов с газовой рабочей средой является, очевидно, наличие газовой перепускной системы, обеспечивающей требуемый

состав атмосферы в реакторе. При этом, в случае необходимости создания бескислородной среды (рис. 1.8), установка более сложна и в обязательном порядке содержит вакуумный насос и баллоны с инертными по отношению к синтезируемым материалам и их прекурсорах газами; наиболее часто в плазменных установках используются азот, аргон, водород и гелий [121, 136] и их смеси. Также известны случаи использования CO [156] и CO₂ [157] и других газов [137, 158]. Часто в систему газораспределения монтируют фильтр, обеспечивающий сбор ультрадисперсной фракции (рис. 1.8, 1.9) [159].

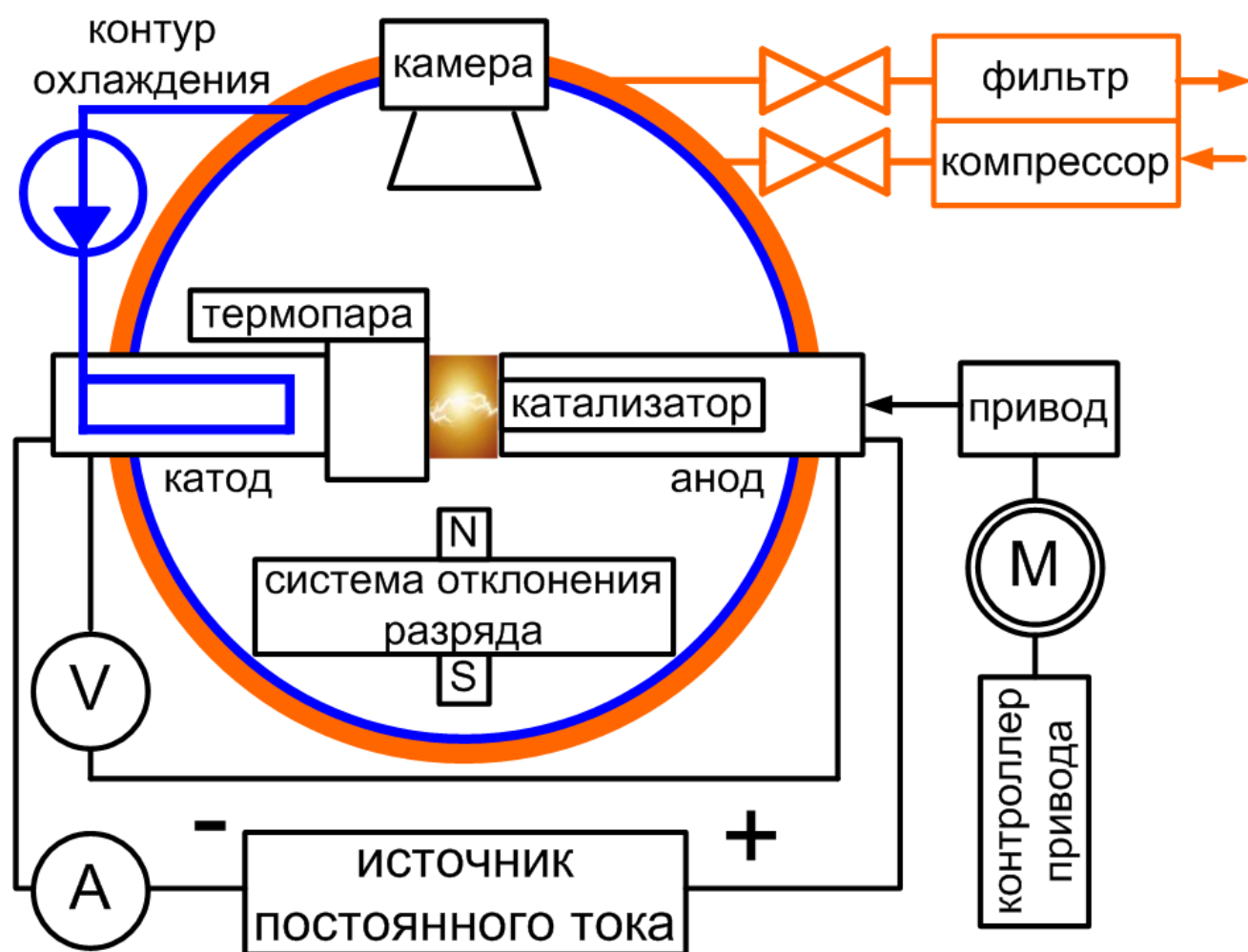


Рисунок 1.9 - Упрощенная принципиальная схема типичной плазмохимической электродуговой установки постоянного тока с реактором совмещенного типа с воздушной газовой средой

В случае использования воздуха в качестве рабочей среды реактора конструкция газораспределительной системы значительно упрощается и может

состоять как из компрессора и фильтра для сбора порошкового продукта, так может вообще отсутствовать.

В некоторых случаях корпус реакторов может быть целенаправленно выполнен из немагнитного материала, внутри которого или снаружи может быть смонтирована магнитная система удержания и отклонения плазмы [6, 127]. Другой общей, но вариативной особенностью реакторов с газовой рабочей средой является наличие контура охлаждения корпуса реактора [135] и электродов [137, 140, 146] для отведения тепловой энергии, выделяющейся при горении дугового разряда.

В случае использования жидкой рабочей среды реактора, такой как дистиллированная вода [131, 160] или жидкий азот [161-162], вопрос охлаждения корпуса реактора и электродов не является актуальным. Использование жидкой рабочей среды плазмохимического реактора, помимо решения вопроса охлаждения узлов установки обеспечивает также формирование защитной среды для предотвращения окисления исходных реагентов и продуктов кислородом воздуха, а также обеспечивает селективность сбора продукта с целью разделения продукта в зависимости от его дисперсности. Однако, растворенные в воде газы могут влиять на фазовый состав продукта, поэтому в случае использования воды, помимо ее дистилляции с целью обеспечения нужного электрического сопротивления необходимо также производить ее очистку от газов, в частности, от кислорода [129]. Помимо дистиллированной воды и жидкого азота в качестве жидкой рабочей среды реактора используется также метанол [129], этанол [163], ацетон [164], растворы различных солей [130, 165]. Использование таких жидких сред требует применения специализированного оборудования и методик подготовки используемой жидкости, что увеличивает стоимость производства искомого соединения, в то время как улучшение экономических показателей рассматриваемых электродуговых методов получения порошковых материалов является важным аспектом и предметом исследований [4, 152]. В том числе по этой причине экспериментальные работы, описывающие электродуговые методы получения порошковых материалов в электродуговой плазме с использованием жидкой рабочей среды менее распространены.

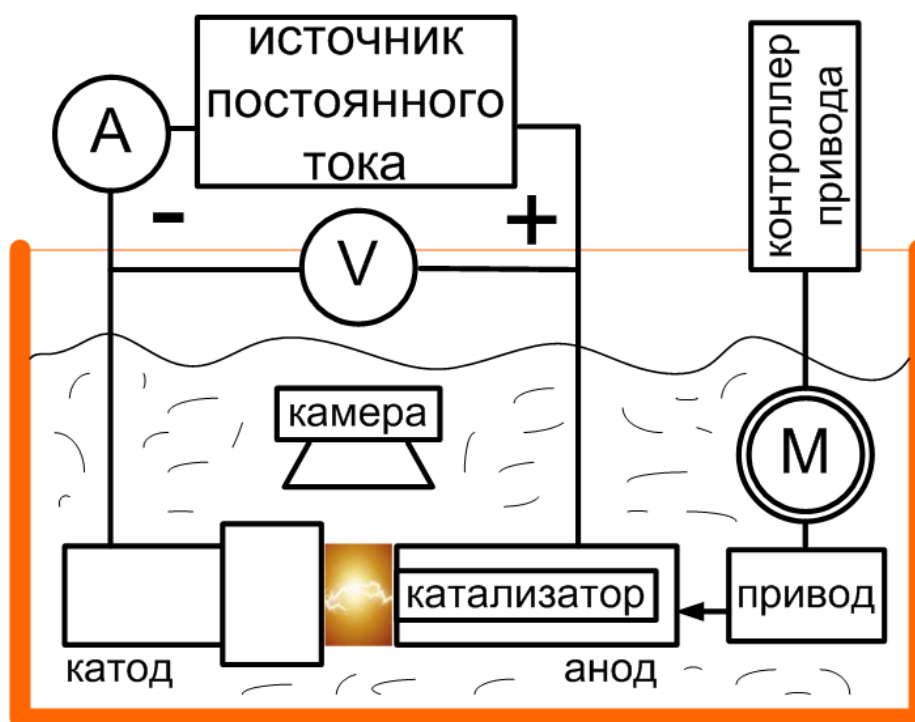


Рисунок 1.10 - Упрощенная принципиальная схема типичной плазмохимической электродуговой установки постоянного тока с жидкой рабочей средой

Важным фактором в поиске путей снижения стоимости установки является рабочее давление газовой среды: в случае возможности работы при атмосферном и повышенном давлении, очевидно, можно отказаться от использования вакуумного оборудования. Как видно на рисунке 1.11, не более 10-15 % экспериментов проводится при давлении газовой рабочей среды близкому к атмосферному; основная же доля литературных данных соответствует экспериментам, проводимым при пониженном относительно нормального атмосферного давлении газовой среды; кроме того, работы, в которых рабочей средой является атмосферный воздух составляют не более 3 % общего объема статей в рамках обсуждаемой электродуговой методики.

Представленный анализ свидетельствует о необходимости наличия вакуумной системы в подавляющем большинстве плазмохимических реакторов постоянного тока. В этой связи **поиск путей упрощения лабораторных дуговых реакторов**, снижения затрат на их создания в рамках рассматриваемого метода получения порошковых материалов **представляется целесообразным** в области

изучения состава газовой среды реактора для реализации процессов синтеза **без применения вакуумного оборудования.**

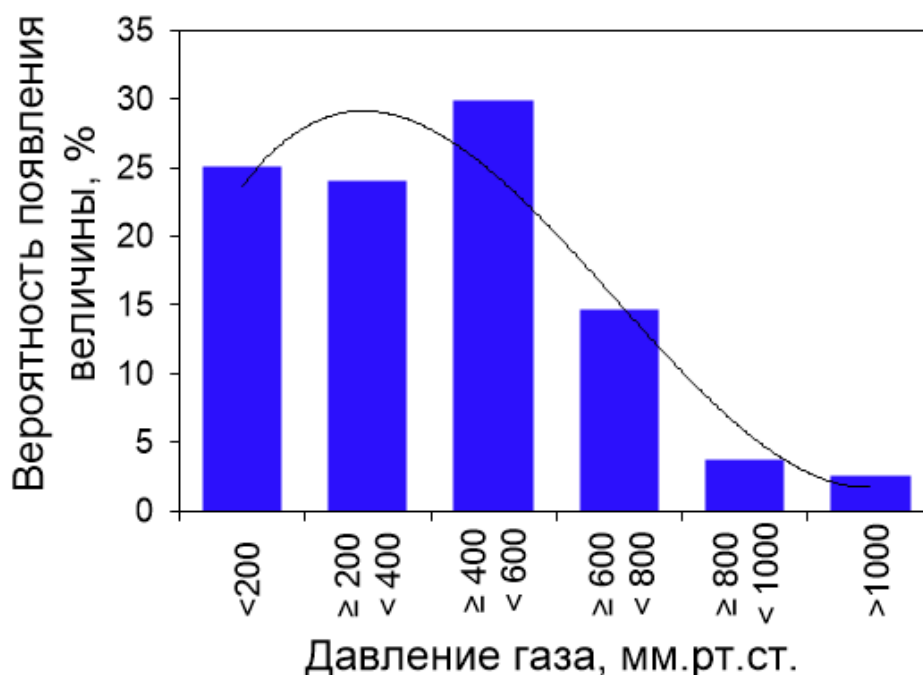


Рисунок 1.11 - Гистограмма распределения величины давления газовой среды при работе электродуговых плазмохимических реакторов постоянного тока

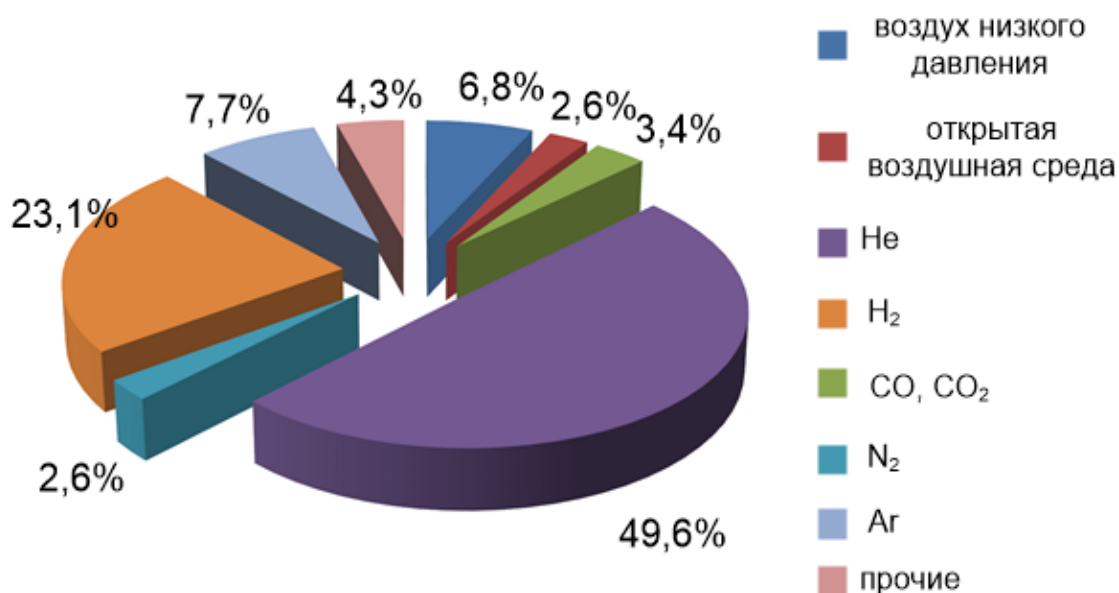


Рисунок 1.12 - Состав рабочей газовой среды дуговых реакторов постоянного тока согласно данным анализа литературных источников

Проводя анализ литературных данных можно выявить типичные схемы разрядного контура, диапазоны рабочих параметров дуговых реакторов постоянного тока, а также состав газовой рабочей среды. Перспективным

направлением представляется создание метода и устройства для его реализации на основе дугового реактора постоянного тока, использующего воздух в качестве рабочей среды. Такой подход с одной стороны позволяет существенно упростить как методику синтеза, так и непосредственно конструкцию дугового реактора, однако такие решения на момент написания данной работы встречаются крайне редко (как отмечалось выше, не более 3 % общего числа изученных работ). На примере синтеза углеродных нанотрубок уже доказана целесообразность использования воздуха в качестве рабочей среды, которая выражается в снижении стоимости как электродугового реактора, так и затрат на электрическую энергию, и как следствие, на стоимости и синтезируемого порошкового продукта [166] (в пределах электродуговых методов). Однако, при отсутствии инертной по отношению к получаемому продукту и его компонентам среды, возможен синтез лишь оксидных материалов [167-168] и углеродных наноструктур [132, 148, 169].

1.3.4. Основные порошковые материалы, получаемые электродуговым методом в плазмохимических реакторах постоянного тока совмещенного типа

Согласно современным представлениям плазмохимические процессы обеспечивают реализацию высокопроизводительных методов получения порошковых оксидов, боридов, карбидов и нитридов металлов и неметаллов, а также их композиций [5, 8]. После открытия ряда таких важных материалов как фуллерены, углеродные нанотрубки, графен [170-173], электродуговой метод синтеза активно применяется для получения углеродных ультрадисперсных материалов [99]. Существует мнение, что еще более важная роль данному методу будет отведена в будущем в области получения материалов на основе кремниевых наноструктур [174-175].

Согласно проведенному литературному обзору, основной объем публикаций в рамках электродугового метода синтеза посвящен получению углеродных материалов (углеродные нанотрубки, графен, нанопроволки, фуллерены, полиэдрический графит и т.д.). Как видно на рисунке 1.13, углеродным материалам посвящено ~69,8% изученных опубликованных работ; второе место (10,7%) занимает объем статей о получении наночастиц металлов и неметаллов (таких как

золото, железо, алюминий, кремний и др.); на третьем месте с долей 9,4% находится доля работ, посвящённых получению и анализу свойств карбидов металлов и неметаллов. Из числа изученных работ 4,7% посвящены вопросам синтеза оксидов; суммарно 5,4% объема публикаций соответствуют тематикам синтеза нитридов и карбонитридов, силицидов и боридов. Таким образом, группа электродуговых методов синтеза охватывает широкий перечень важных для науки и техники материалов (карбиды, нитриды, бориды, оксиды, силициды, углеродные и другие материалы).

Следует отметить, что согласно проведенному анализу литературных данных, только оксиды и углеродные материалы могут быть получены с использованием окислительной среды (в частности воздуха) в качестве рабочей среды реактора, что представляется естественным ввиду высокой активности кислорода и доминирования реакций горения при наличии в системе кислорода. В случае получения оксидов окислительная реакция является основным механизмом получения искомого продукта; в случае же получения углеродных материалов, при горении углерода образуются его газообразные оксиды (угарный и углекислый газы), которые самопроизвольно удаляются из конденсированного продукта вместе с газообразной средой реактора, оставляя незагрязненными оксидными фазами синтезируемые углеродные кристаллические или аморфные ультрадисперсные частицы. При этом создание атмосферы на основе угарного газа может быть как следствием окисления материала графитовых электродов в процессе горения дугового разряда в воздушной среде [99], так и может являться изначальной плановой процедурой заполнения герметичного реактора для проведения синтеза углеродных нанотрубок [176].

Интересным фактом следует отметить, что при реализации электродугового синтеза карбида кремния в атмосфере гелия с использованием в качестве исходного сырья оксида кремния также происходит генерация газов CO и CO₂, и синтез фактически идет в атмосфере этих газов в независимости от состава исходной инертной среды герметичного реактора [177]. На примере работы [177] видно, что направление движения реакций в рассматриваемой системе, содержащей кремний,

углерод и кислород, смещается в сторону образования газа CO, который затем доокисляется до CO₂; в то время как атомы кремния связываются с атомами углерода, а не кислорода, образуя карбид кремния. Этот факт позволяет выдвинуть предположение о возможности реализации синтеза как минимум карбида кремния (а вероятно, и других карбидов металлов и неметаллов) с использованием углеродной плазмы дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде в условиях интенсивной генерации газов CO и CO₂, обеспечивающих автономную рабочую газовую среду инвариантную к составу окружающей атмосферы.

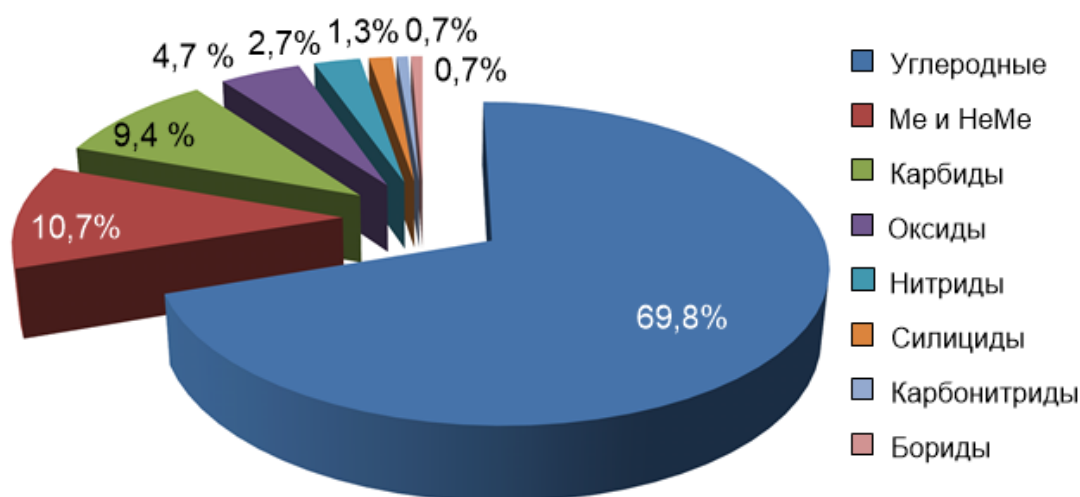


Рисунок 1.13 - Распределение публикаций по типу получаемого материала в плазме дугового разряда постоянного тока

1.3.5. Анализ возможностей технологического приложения карбидов металлов и неметаллов

В целях проверки гипотезы о возможности реализации синтеза карбидов металлов и неметаллов в углеродной плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде необходимо определить перечень искомых материалов для реализации их синтеза. По данным международной базы sciencedirect.com количество статей, посвященных вопросам получения, изучения свойств и применения оксидов, карбидов, нитридов, боридов и силицидов металлов и неметаллов стремительно растет. Судя по количеству статей наибольшей популярностью пользуются материалы на основе оксидов металлов и неметаллов;

это, вероятно, связано как с важными свойствами таких материалов, так и с простотой реализации их синтеза. Второе место по численности (после работ об оксидах) занимают статьи о карбидах; в частности, за последние 10 лет более чем в 2 раза возросло количество ежегодно публикуемых статей, посвященных материалам на основе карбидов металлов и неметаллов (рис. 1.14).

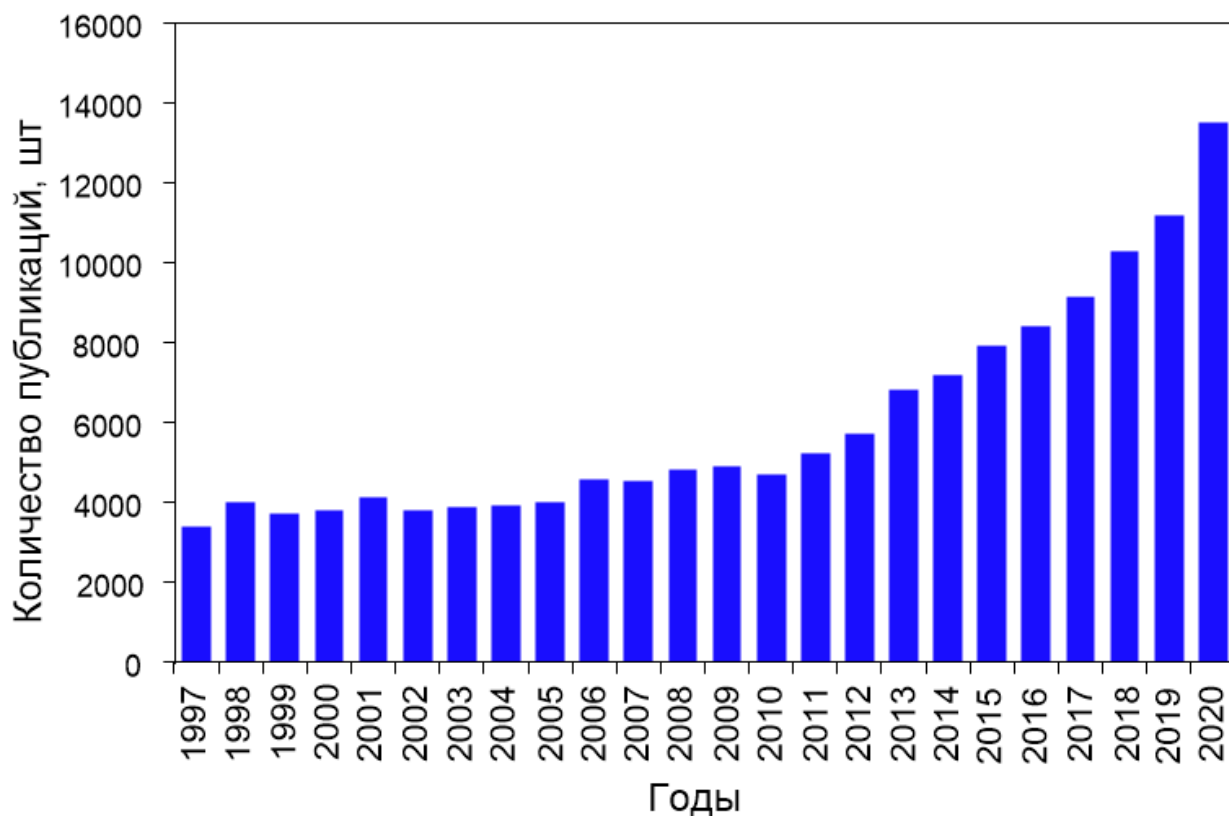


Рисунок 1.14 - Динамика публикационной активности о материалах на основе карбидов металлов и неметаллов

Согласно проведенному обзору литературы, особый интерес вызывают некоторые карбиды, характеризующиеся рядом ценных для науки и техники свойств. Как правило, карбиды металлов и неметаллов характеризуются высокой температурой плавления, высокими механическими характеристиками, большинство из них могут быть отнесены к классам сверхтвердых, а также ультратугоплавких материалов. Наибольшее количество публикаций из рассмотренных посвящено синтезу карбида кремния и изготовлению изделий на его основе. Карбид кремния помимо высокой твердости отличается высокой температурой окисления в воздушной среде, что делает его практически незаменимым для изготовления огнеупорных материалов, работающих в

воздушной среде. Кроме того, карбид кремния является полупроводниковым материалом, что позволяет считать его сырьевой основой перспективных силовых электронных приборов, работающих при повышенной плотности тока.

Карбиды молибдена и вольфрама также заслуживают в современном мире особого внимания ввиду бурного развития технологий утилизации отходов, снижения углеродного следа промышленного производства, снижения концентрации углекислого газа в атмосфере, технологий получения водорода. В мире, в частности с СССР, в течение 20 века был накоплен огромный опыт в области получения карбидов вольфрама, изготовления на его основе режущего инструмента для обрабатывающей промышленности. Широко известный «победит» применяется повсеместно в мире. Однако в последние годы значительное внимание уделяется вопросу использования карбида вольфрама в качестве катализатора процессов углекислотной конверсии метана, а также жизненного цикла изделий на основе вольфрама в контексте устойчивого развития и бережливого производства. Свойства как карбидов вольфрама, так и карбидов молибдена сегодня активно исследуются в целях замены ими платины и других драгоценных металлов в составе катализаторов реакций получения водорода.

Также широко известны карбиды переходных металлов IV и V групп, а именно, карбиды титана, ванадия, циркония, ниобия, гафния и тантала. Материалы на основе обозначенных выше карбидов относятся к классу ультратугоплавких, в этой связи вопросы их синтеза представляются крайне актуальными. Данные карбиды, как правило, характеризуются кубической решеткой типа NaCl, а также способностью к формированию твердых растворов с широкой областью гомогенности. В этой связи широко известны материалы на основе многокомпонентных карбидов, в состав которых входят атомы сразу нескольких обозначенных выше металлов. В последние годы особенно активно изучаются так называемые высокоэнтропийные карбиды, которые состоят одновременно из 4-5 типов атомов переходных металлов и углерода. Значительные искажения кристаллической решетки, вызванные присутствием одновременно атомов

различного размера, затрудняют диффузионные процессы и положительно сказываются на свойствах материала.

Ввиду значительного интереса к обозначенным выше карбидам металлов и неметаллов в последующих главах настоящей работы излагаются результаты экспериментальных исследований, посвященных разработке нового безвакуумного электродугового метода их синтеза.

1.4. Выводы по обзору

Согласно изложенному выше обзору литературных данных представляется актуальным вопрос разработки новых и модернизации существующих электродуговых методов синтеза и устройств для получения углеродсодержащих материалов. Одним из перспективных путей развития рассматриваемой группы электродуговых методов видится в реализации синтеза различных неоксидных материалов, в частности, карбидов металлов и неметаллов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. При этом необходимо реализовать такие параметры процесса, которые обеспечат одновременно достаточность количества подведенной энергии и диапазоны температур в соответствии с известными диаграммами состояний в системах с углеродом, а также обеспечат снижение концентрации углерода в реакционной зоне и его вывод в виде газов CO и CO_2 при смещении направления протекания реакций в сторону карбидообразования. Результаты анализа литературных источников позволяют полагать возможной практическую реализацию такого процесса, чему будут посвящены последующие разделы настоящей работы.

ГЛАВА 2. Методика экспериментальных исследований физико-химических превращений в конденсированных средах при воздействии высокотемпературного поля плазмы дугового разряда постоянного тока

Современная классификация плазмохимических реакторов конструктивно позволяет выделить два основных типа электродуговых устройств: отдельные и совмещенные. Системы отдельного типа предполагают, что зона выделения энергии дуги и реакционная зона разделены в пространстве конструктивными элементами установки или удалены друг от друга. К устройствам отдельного типа следует отнести реакторы на базе плазмотронов. Системы совмещенного типа предполагают отсутствие четкого разграничения реакционного объема и зоны выделения энергии, то есть зоны формирования и горения дугового разряда. В некоторых случаях также выделяют третий тип – отдельно-совмещенный, являющийся гибридом первых двух.

Автором данной работы разработана группа новых методов и устройств для получения порошковых материалов в электроразрядной плазме. Плазмохимический реактор отдельного типа был реализован на базе сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) в ходе работы в составе коллектива д.т.н. Сивкова А.А. в период подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Полученные экспериментальные результаты позволили полагать возможным использование атмосферной электродуговой плазмы в задачах синтеза порошков углеродных наноматериалов в процессе высокоскоростного истечения плазменного потока в пространство герметичной камеры, заполненной воздухом. В дальнейшем этот вывод подтвердился рядом научных статей зарубежных издательств, а также послужил основой для начала работ в области разработки нового безвакуумного электродугового метода получения карбидов металлов и неметаллов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде.

В работе [178] были получены экспериментальные данные, согласно которым успешно был реализован синтез порошков карбидов вольфрама, покрытий карбида титана, а также порошков углеродных наноструктур в сверхзвуковой струе углеродной электроразрядной плазмы. Была показана возможность синтеза карбидов вольфрама и титана при истечении плазменного потока в герметичную камеру, заполненную инертным газом при нормальном атмосферном давлении, а также углеродных допированных азотом графитоподобных структур, получаемых при истечении пламенного потока в камеру, заполненную азотом или атмосферным воздухом [179 - 183].

Явным достоинством применяемого метода является возможность достижения сверхвысоких скоростей охлаждения ионов плазмы до 10^6 К/с, что позволяет стабилизировать метастабильные фазы, в частности, кубическую фазу карбида вольфрама. Существенным недостатком метода являлась сложность его реализации и конструкции высоковольтного импульсного источника электропитания, а также сильноточного коаксиального ускорителя плазмы. В этой связи дальнейшие исследования было принято вести в направлении упрощения методики синтеза карбидов металлов и неметаллов и устройства для ее реализации. За основу был выбран класс электродуговых реакторов совмещенного типа постоянного тока ввиду относительной простоты их конструкции и дешевизны компонентов, наибольших достигаемых температур в сравнении с реакторами раздельного типа, относительно высокого коэффициента полезного действия. Для решения задачи в ходе подготовки данной диссертационной работы было создано несколько оригинальных электродуговых устройств [184-187], разработан не имеющий аналогов безвакуумный метод получения карбидов металлов и неметаллов [188], в том числе высокоэнтропийных карбидов [189], был разработан способ переработки зольных отходов [190] с применением безвакуумного электродугового метода, а также был разработан ряд технических решений для работы вспомогательных устройств, обеспечивающих повторяемость проводимых экспериментов [191, 192]. Реализованные технические решения в настоящее время

находят применение в области синтеза карбидов металлов и неметаллов, боридов металлов, переработки различных углеводородных и минеральных отходов.

2.1. Устройство основных элементов разработанной лабораторной установки на базе плазмохимического электродугового реактора постоянного тока

2.1.2. Силовой модуль электродуговой установки

Силовой модуль разрабатываемых электродуговых стендов состоит из источника питания постоянного тока, а также подключенных к нему посредством силовых кабельных линий графитовых электродов, которые вместе формируют разрядный контур. В качестве источника постоянного тока использовались выпрямительно-инверторные однофазные сварочные трансформаторы, оснащенные преобразователем частоты, а также регулятором выходного тока. Использовались серийно выпускаемые устройства марки Fubag IR 200, Condor Colt 200, Condor Colt 220. Основные параметры используемых источников электропитания представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Основные параметры используемых источников питания

№	Марка источника	Рабочий ток, А	Напр. хол. хода, В	Масса, кг	Габариты, ДхШхВ, мм	Мощность, кВА
1	Fubag IR 200	5 - 200	65	4,6	340x120x240	8,8
2	Condor Colt 200	20 - 200	63	5,0	288x123x220	8,0
3	Condor Colt 220	20-220	63	4,0	370x210x210	7,5

К клеммам источника электропитания подключались медные многожильные кабели («+» и «-»), соответствующего сечения для протекания номинального тока не менее 200 А в длительном режиме. Кабельные линии подключались к электродам – аноду и катоду, образуя разрядный промежуток. В качестве электродов использовались стержнеобразные объекты с цилиндрическим и квадратным сечением. В графитовых электродах формировались различные по форме и размерам полости, в которые закладывались исходные реагенты в виде порошка, содержащего кремний, бор, титан, цирконий, ниобий, гафний, тантал,

молибден, вольфрам, их оксиды, смеси различного состава, зольные отходы. Конкретные состав, размер и форма электродов приведены в соответствующих разделах, описывающих результаты эксперимента.

2.1.2. Система позиционирования электродов

Система позиционирования электродов реализована в трех исполнениях, достоинства и недостатки которых определялись в ходе проведения экспериментов, по итогам которых конфигурация системы модернизировалась.

Первый вариант представляет собой механическую (ручную) систему перемещения анода, расположенного соосно вертикально над катодом вдоль общей продольной оси. Основой механической системы перемещения служили серийно выпускаемые реечные передачи, предназначенные для перемещения рабочего органа при сверлильных и фрезерных работах. Такая система позиционирования позволяет реализовать сближение электродов вплоть до их соприкосновения с последующим отводом одного из электродов для формирования разрядного промежутка заданной величины. Погрешность позиционирования электрода составляет около $\pm 0,5$ мм, обеспечивается масштабной линейкой, расположенной на передаче и нормальными люфтами в работе передачи. На данной установке проводились первичные поисковые исследования, направленные на экспериментальное подтверждение выдвинутых гипотез о возможности синтеза карбидов металлов и неметаллов. Достоинством этого варианта можно считать простоту реализации, низкую стоимость. Основным недостатком этого стенда является существенное влияние человеческого фактора на процесс и случайная погрешность в позиционировании электродов ввиду наличия люфтов; в результате наблюдалась низкая повторяемость экспериментов.

Второй вариант системы позиционирования электродов реализован на базе роботизированного сварочного комплекса Kuka KR16 (рис. 2.1). Данный комплекс предназначен для полуавтоматической сварки деталей с системой позиционирования рабочего органа и подачи сварочного анода в виде «проволочки» в зону сварки. Был проведен ряд работ по модернизации сварочного поста на базе данного роботизированного комплекса, в результате которых была

отключена система полуавтоматической подачи «сварной проволочки», а манипулятор комплекса был дооснащен узлами для закрепления графитовых электродов. Кроме того, сварочный комплекс был дооснащен системой регистрации электрических параметров, температуры катода, системой видео-регистрации. На данной установке проводились серии экспериментов, направленные на выработку технических решений в области управления и автоматизации процесса. Главное достоинство этого варианта исполнения – автоматизированный контроль величины разрядного промежутка манипулятором с обеспечением точности позиционирования порядка десятков мкм. Основными недостатком данного исполнения можно считать следующие: относительно высокая сложность эксплуатации и внесения изменений в конфигурацию оборудования, масса порядка сотен килограмм, значительные габаритные размеры (отдельная комната), стоимость порядка нескольких миллионов рублей.

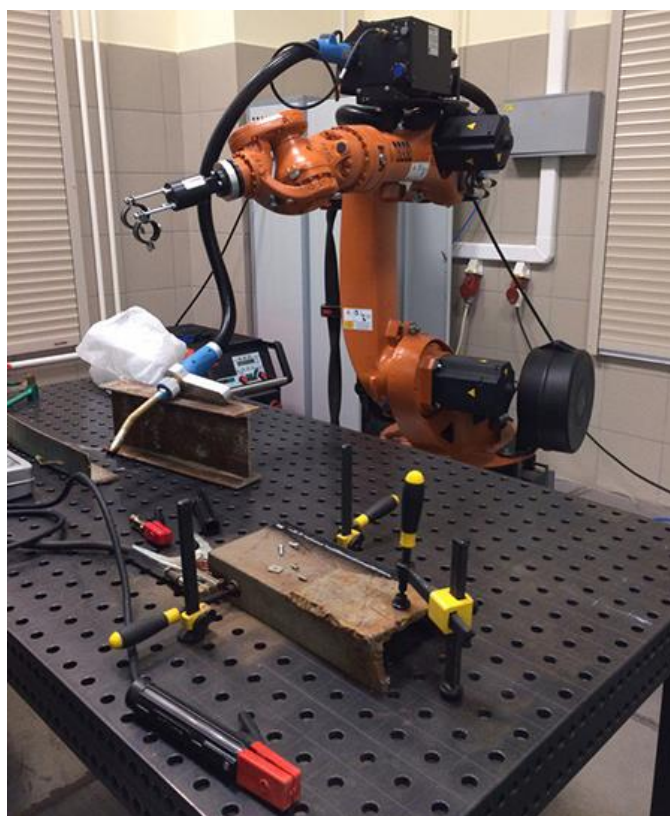


Рисунок 2.1 - Внешний вид сварочного комплекса на базе промышленного робота Kuka KR16 в процессе его дооснащения

Третий вариант исполнения системы позиционирования электродов лабораторной установки (рис. 2.2.) создан в виде модели и затем в виде

экспериментального стенда (с небольшими изменениями) непосредственно в процессе проведения исследований и на основе знаний, полученных при проведении серий экспериментов на базе первого и второго вариантов исполнения стенда.

Установка состоит из источника питания постоянного тока (1), негерметичного корпуса рабочего органа (2), его защитного стекла (3), электропривода (4), анода и его держателя (5, 5'), катода и его держателя (6, 6'), программируемого блока управления (7), силовых и контрольно-измерительных цепей (8). На рис.2.2. не представлено вспомогательное измерительное оборудование, устанавливаемое по мере необходимости для конкретного эксперимента (цифровой осциллограф, персональный компьютер, пирометр).

В составе установки за основу системы перемещения анода взят линейный электропривод марки Openbuilds HPV4 Mini V на базе шагового двигателя NEMA17 17hs3401 с рабочим током 1,3 А и проектной дистанцией перемещения рабочего органа до 100 мм (поставщик: SHENZHEN HANPOSE 3D Store, Китай). Электропривод располагался вертикально на стеклотекстолитовой плите, на которой также располагался и графитовый цилиндрический катод, как это видно на рисунке 2.2. На рабочем органе линейного электропривода закреплялся держатель анода, который удерживал цилиндрический стержнеобразный анод соосно с продольной осью катода. Точность перемещения вдоль продольной оси у подобных приводов составляет порядка 50 мкм.

Для управления электроприводом выбран драйвер типа A4988, работающий в связке с контроллером Arduino NanoV3 в полношаговом режиме, т.е. минимальный шаг двигателя составил 1.8 град. Электропривод дооснащен концевыми выключателями (микрореле) для ограничения движения его рабочего органа в пределах рабочего пространства лабораторной установки; к контроллеру в систему управления введен датчик для измерения тока, протекающего в силовом разрядной контуре и получения обратной связи контроллера из силовой цепи.

Электропитание привода осуществлялось от стандартной однофазной сети 220 В посредством блока питания постоянного тока с рабочим выходным напряжением 12 В. Питание логических схем драйвера A4988 и контроллера Arduino NanoV3 осуществлялось от блока питания постоянного напряжения 5 В. Для работы контроллера написана программа управления при помощи стандартных средств программного обеспечения Arduino [191, 192]. Упрощенная схема управления представлена на рис. 2.3.

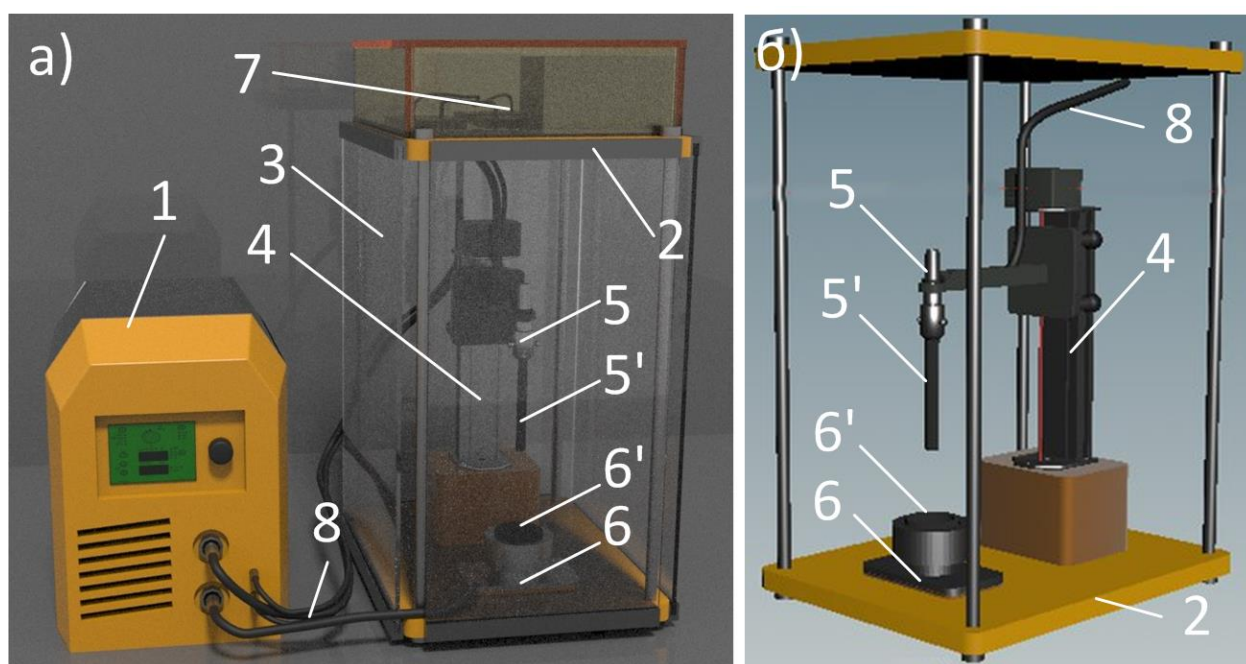


Рисунок 2.2 - Схема расположения компонентов электродугового реактора: 1 – источник постоянного тока, 2 – корпус, 3 – защитное стекло, 4 – электропривод на базе шагового двигателя, 5 – держатель анода, 5' – анод, 6 – держатель катода, 6' – катод, 7 – блок управления, 8 – силовые и контрольно-измерительные цепи.

В исходном состоянии установки при наличии питания электродвигателя, драйвера и контроллера, а также напряжения на электродах разрядного контура запускается программа управления системой позиционирования нажатием кнопки «Пуск». Электропривод подводит рабочий орган на стартовую точку – крайнее верхнее положение, затем начинает сближать электроды до момента их соприкосновения, во время касания электродов начинает протекать ток в силовом разрядном контуре, что фиксирует датчик тока и подает сигнал в управляющую программу для запуска реверса двигателя. После этого анод отводится от катода,

образуя разрядный промежуток заданного размера, обычно от 0,5 мм до 1,0 мм, и программа отсчитывает заданное время, обычно от 5 с до 45 секунд. Это время соответствует длительности поддержания дугового разряда. По истечению заданного времени, электропривод отводит на максимальной скорости анод от катода до выхода рабочего органа в крайнее верхнее положение.

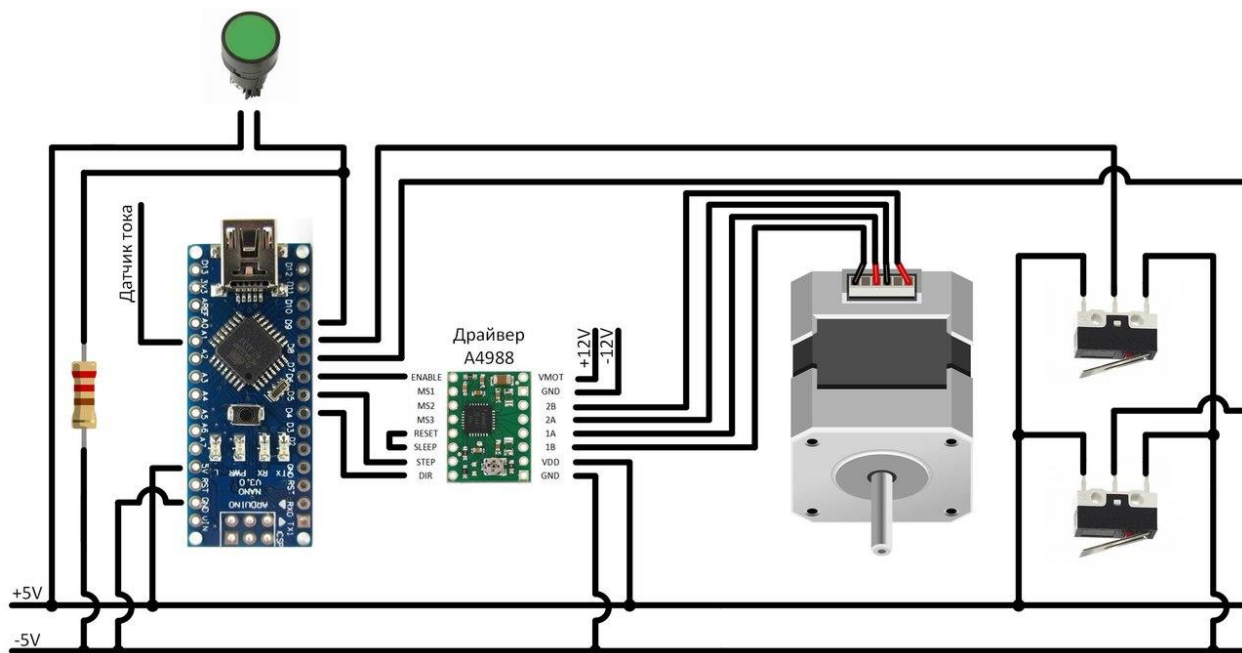


Рисунок 2.3 - Схема управления электроприводом на базе контроллера Arduino Nano V3 и шагового двигателя Nema17

2.1.3. Система регистрации электрических параметров

В рабочем цикле разрабатываемой установки регистрировались ток и напряжение дугового разряда. Регистрируемые сигналы подавались на цифровой осциллограф, использовались различные марки осциллографов, в частности, Rigol DS1052E, Hantek DSO - 6022BE. Для регистрации кривой напряжения $U(t)$ к электродам разрядного контура подключался омический делитель напряжения с понижающим коэффициентом передачи 1:10. Ток $I(t)$ регистрировался посредством датчика тока Honeywell CSLA2DJ с чувствительностью $8,7 \pm 0,6$ мВ/А (т.е. погрешность составляет до $\pm 6,9\%$, при питании датчика напряжением 8,0 В) или его аналога Honeywell CSLA1DJ (отличающегося коэффициентом трансформации и напряжением питания); амплитуда выходного сигнала при необходимости понижалась для записи посредством осциллографа или

контроллера. Кроме того, ток определялся по показаниям встроенного в силовой источник тока регулятора.

В качестве примера на рисунке 2.4. приведены типичные осциллограммы тока и напряжения рабочего режима.

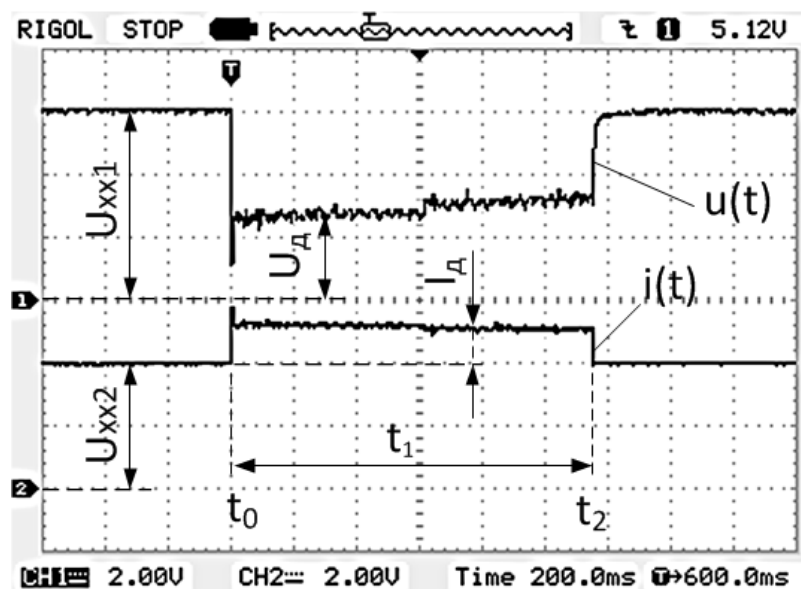


Рисунок 2.4 - Типичные осциллограммы тока и напряжения рабочего цикла установки.

На рисунке обозначены: U_{xx1} – напряжение холостого хода источника, U_{xx2} – напряжение холостого хода датчика тока; U_d – напряжение на дуговой стадии, I_d – ток дуговой стадии, t_0 – время начала процесса горения дугового разряда, t_2 – время окончания процесса, t_1 – положительность поддержания дугового разряда, $u(t)$ – осциллограмма напряжения, $i(t)$ осциллограмма тока.

Запись кривых тока и напряжения происходила синхронно на разных каналах осциллографа. Осциллограф запускался «от явления», т.е. по спадающему фронту напряжения на электродах, либо по нарастающему фронту сигнала, соответствующего началу протекания тока в разрядном контуре.

Осциллограммы тока и напряжения, представленные на рис. 2.4, имеют типичный вид для разрабатываемой методики получения порошковых материалов в плазме дугового разряда постоянного тока. В результате подготовки установки к запуску на ее электроды подается питание с силового источника, напряжение на электродах в это время равно напряжению холостого хода источника ($U_{xx1}=63$ В).

Ток при этом равен нулю, т.к. силовая цепь разомкнута, а на экране осциллографа видно напряжение холостого хода датчика тока ($U_{xx2}=4$ В, равное половине напряжения питания датчика тока). После нажатия кнопки «пуск» электроды сближаются и касаются в момент времени t_0 , что создает ток в режиме короткого замыкания электродов. Электропривод отводит анод от катода, образуя разрядный промежуток величиной порядка 0,1 мм - 1,0 мм, и останавливается, выжидая заданное время поддержания дугового разряда t_1 , по истечению времени поддержания дугового разряда анод отводится от катода, и разряд гаснет. При этом напряжение на электродах повышается до напряжения холостого хода силового источника питания, а сигнал с датчика тока соответствует напряжению холостого хода датчика, т.е. регистрируется отсутствие тока в разрядном контуре.

2.1.4. Система фото-видео регистрации и пирометрические измерения температуры

В ходе реализации экспериментальных исследований проводилась фото-видеорегистрация процесса горения дугового разряда, совмещенная с синхронной пирометрией. Фоторегистрация проводилась при помощи камеры марки Canon 600d со стандартным объективом с фокусным расстоянием 50 мм и нейтральным серым светофильтром. Полученные снимки обрабатывались с целью выделения интенсивностей пикселей, максимуму которых присваивалась наибольшая температура, измеренная пирометром для данного кадра (Benetech GM 1850). Предварительно при помощи пирометра и программируемой печи строилась зависимость интенсивностей пикселей изображений от температуры для формирования калибровочной линии. Таким образом, формировалась термограмма и соответствующая градуированная шкала. Полученные сведения следует считать достоверными в диапазоне температур от $\sim 700-800$ °C до ~ 1500 °C, т.к. система измерений с одной стороны требует достаточной для регистрации используемым оборудованием интенсивности излучения в инфракрасном диапазоне, что ограничивает нижний предел измерений, с другой стороны – верхний предел ограничен пределом измерений пирометра (1850 °C) и программируемой печи (1500 °C), используемой для построения калибровочных линий для градуировки

термограмм. Тем не менее, несмотря на ограничения и возможные погрешности измерений, используемая методика позволила рассмотреть процесс синтеза в динамике с дискретностью 1 сек с построением температурных полей графитовых электродов.

На рисунке 2.5 представлены фотограмма и соответствующая ей термограмма процесса горения дугового разряда в полости графитового катода (стакана).

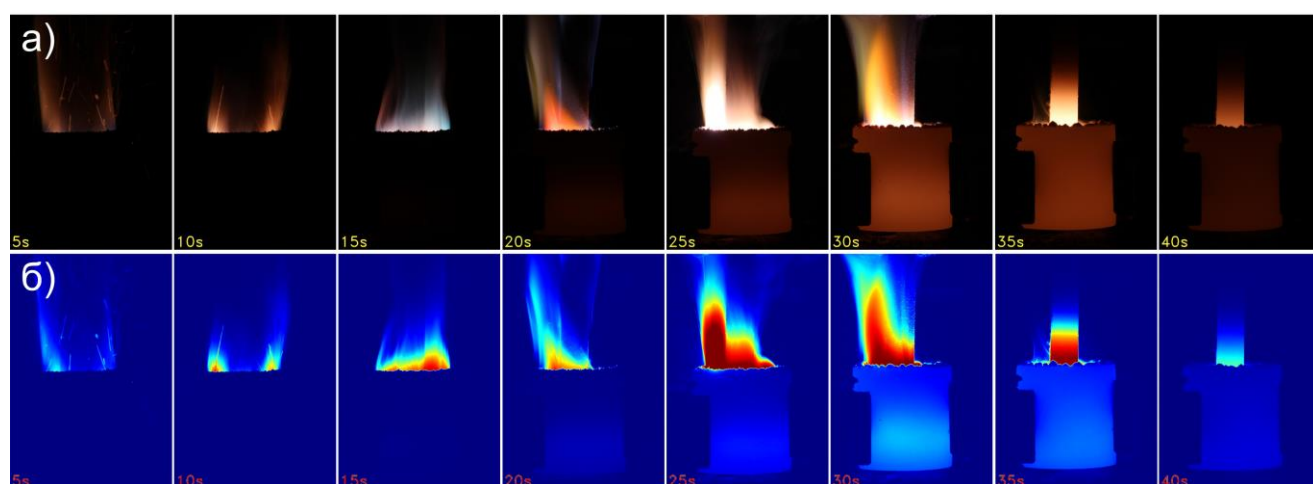


Рисунок 2.5 - Типичные результаты фоторегистрации процесса синтеза: а) фотограмма, б) соответствующая термограмма (сила тока 165 А, поддержание дугового разряда в течение 30 сек).

С целью оценки формы и размеров объема, занимаемого плазменным факелом в полости катода, была проведена фоторегистрация процесса с установкой окна из кварцевого стекла в боковой стенке катода. Ввиду обозначенных выше ограничений, также известных сложностей оптических измерений параметров плазмы, рассматриваемые измерения следует рассматривать лишь как визуализацию процесса, позволяющую качественно оценить форму и размеры плазменного образования в полости катода в процессе горения дугового разряда (рис. 2.6.). Эти сведения в дальнейшем позволили определить диаметр полости катода, при которой плазмой обрабатывается вся поверхность дна полости катода. На рассматриваемой фотограмме отчетливо видна зона высоких температур, охватывающая зону диаметром до ~20-22 мм. В последующих разделах будут

представлены результаты оценки распределения температурного поля в рассматриваемой коаксиальной системе электродов разрядного контура.

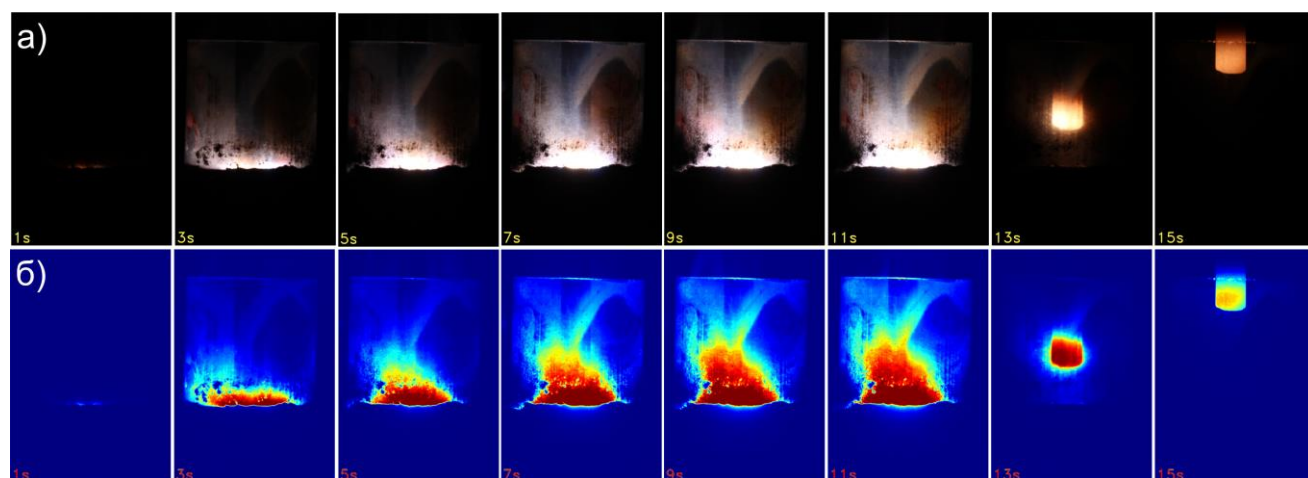


Рисунок 2.6 - Типичные результаты фоторегистрации процесса синтеза с прозрачной вставкой в стенке катода: а) фотограмма, б) соответствующая термограмма (сила тока 165 А, время поддержания дугового разряда 10 сек).

Типичная зависимость изменения температуры внешней стенки катода, зарегистрированная пирометром, представлена на рисунке 2.7.

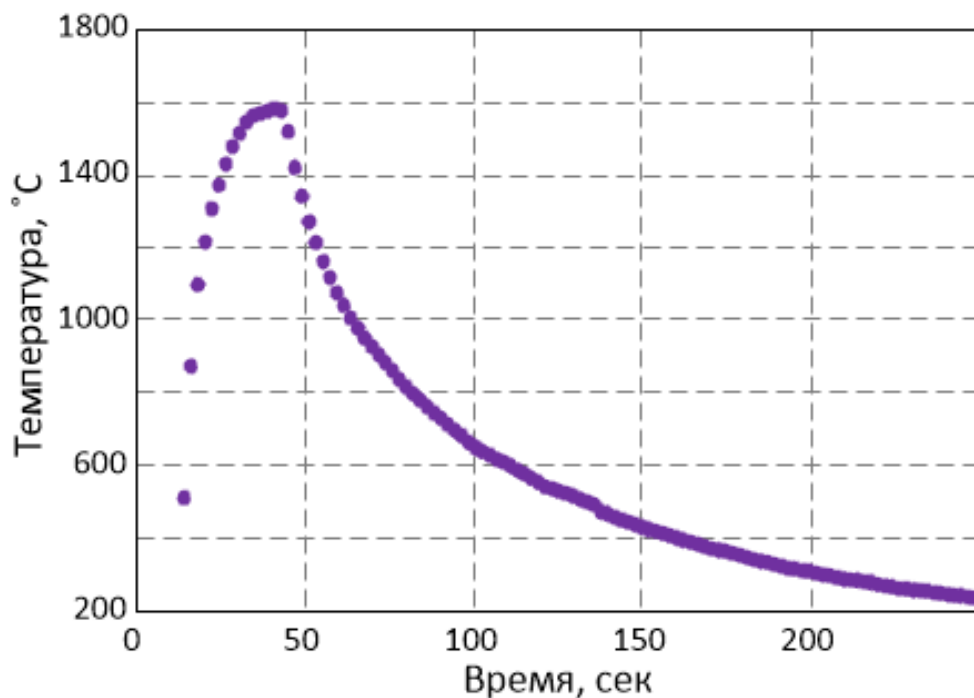


Рисунок 2.7 - Типичная зависимость температуры внешней стенки катода от времени (сила тока 200 А, время поддержания дугового разряда 30 сек).

Видно, что температура возрастает на всем интервале поддержания дугового разряда. Температура в данном случае возрастает до $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ при поддержании

дуги около 30 сек при силе тока 220 А. После погасания дугового разряда температура внешней стенки спадает до комнатной (на рисунке виден спад до нижней границы измерения, т.е. до 200 °С) в течение 3,5-4,0 минут.

2.1.5. Система анализа газовой среды, формирующейся в условиях воздействия высоких температур на исходное сырье

Состав газовой среды, формирующейся при горении дугового разряда постоянного тока на воздухе характеризовался при помощи многокомпонентного переносного поточного газоанализатора ТЕСТ-1 (Бонэр, Россия). Используемый газоанализатор оснащен рядом датчиков для качественного и количественного анализа смесей газов: O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , NO , NO_2 . В зависимости от геометрических параметров электродов разрядного контура щуп для забора газовой пробы располагался непосредственно над электродами под металлическим «зонтом», или же подключался к металлической трубке, один конец которой помещался в специальное отверстие в верхней части боковой стенки катода на глубине ~5 мм от горловины графитового тигля. Газоанализатор оснащен системой управления с передачей и регистрацией данных на отдельном компьютере.

2.2. Методика проведения экспериментальных исследований по обработке электродуговой плазмой порошковых материалов

2.2.1. Устройство лабораторного электродугового реактора

Основной объем исследований проведен на двух экспериментальных стендах. В ходе реализации работ было создано два идентичных по принципу действия лабораторных дуговых реактора совмещенного типа постоянного тока: настольного типа с возможностью оперативного перемещения и стационарного, отличающихся исполнением корпуса, внутренней компоновкой вспомогательных систем релейной защиты и автоматики, массово-габаритными показателями, степенью удобства обслуживания и ремонта. Упрощенная принципиальная схема реактора представлена на рисунке 2.8. Электропитание установки осуществляется от стандартной однофазной трехпроводной сети с глухозаземленной нейтралью от фазного напряжения 220 В. Силовой источник питания обеспечивает электропитание дуги с требуемой предустановленной силой тока. Система

перемещения анода обеспечивает позиционирование анода для формирования разрядного промежутка заданной величины в полости графитового катода, выполненного в форме тигля. Система регистрации обеспечивает запись вольтамперных характеристик дугового разряда, а также при необходимости фото-видео съемку, запись результатов измерения состава газовой среды непосредственно в полости графитового тигля – катода или над ним, запись результатов измерения температуры внешней стенки катода.

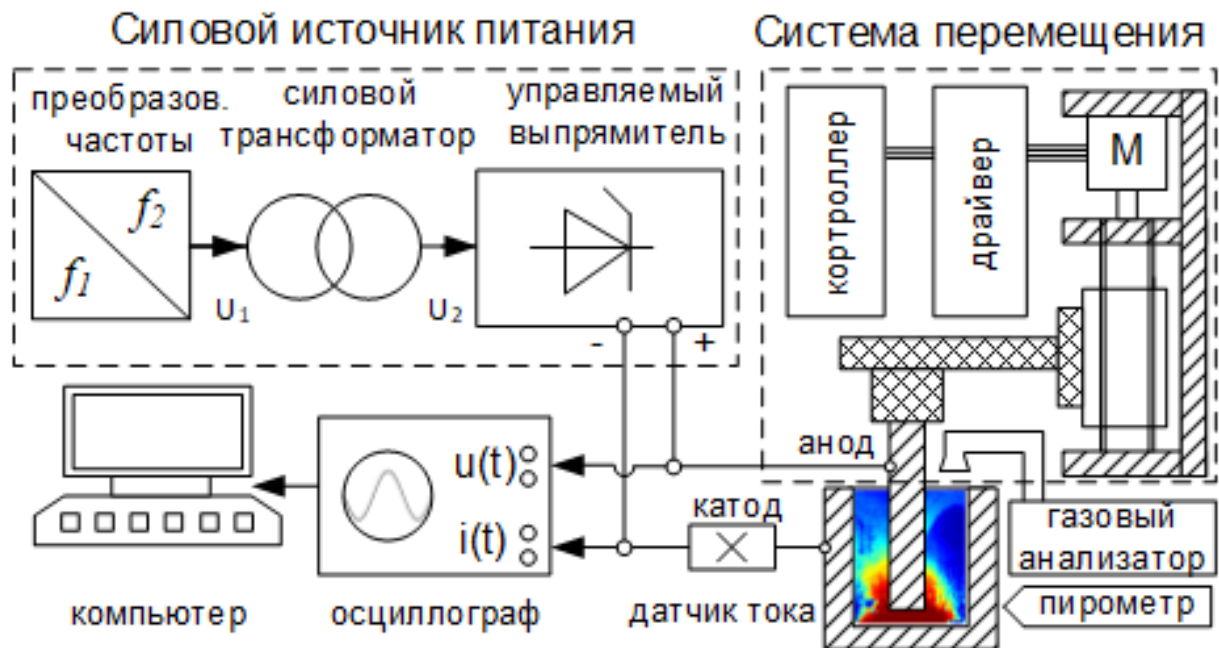


Рисунок 2.8 - Упрощенная принципиальная схема лабораторного электродугового реактора, реализующего безвакуумный электродуговой метод

На рисунке 2.9 представлена фотография передней панели стационарной версии дугового реактора с сигнальными лампами и органами управления. Все системы размещены в стандартной напольной 19-дюймовой стальной стойке. Работа на установке начинается с подачи электропитания вводным автоматом; подача напряжения из сети 220 В подтверждается зажиганием красной сигнальной лампы. Нажатием кнопки «пуск» подается напряжение на все системы при включении магнитного пускателя, собранного по схеме с блок-контактом; подача напряжения на все системы подтверждается зажиганием зеленой лампы в теле кнопки «пуск». Отключение магнитного пускателя происходит нажатием на красную кнопку «стоп» с нормально замкнутыми контактами и фиксацией

положения «стоп». Для разблокировки положения «стоп» требуется повернуть «грибок» кнопки по часовой стрелке. Сила тока источника питания устанавливается потенциометром, возле которого находятся сигнальные лампы, информирующие о перегреве силового источника питания, о наличии на его входных клеммах напряжения сети, о наличии напряжения питания (8-12 В) на измерительном датчике тока разрядного контура. На этом же уровне располагаются два коаксиальных разъема для подачи электрических сигналов, соответствующих разности потенциалов между анодом и катодом (пониженной в 10 раз), а также выходному сигналу датчика тока разрядного контура, - на внешнюю контрольно-измерительную аппаратуру.



Рисунок 2.9 - Внешний вид передней панели лабораторного дугового реактора

На передней панели размещаются потенциометры и кнопки для ручного управления системой электроприводов для позиционирования электродов. На принципиальной схеме (рис. 2.8) показан лишь один электропривод, отвечающий за основную функцию системы позиционирования электродов – формирование

разрядного промежутка; фактически в реакторе присутствует также еще 2 электропривода, обеспечивающих перемещение катода в горизонтальной плоскости для его установки соосно с продольной осью анода.

Также в корпусе предусмотрены отсеки для расположения электронной аппаратуры, в частности, контроллера, драйверов шаговых двигателей, блоков электропитания логических схем (5 В, DC), обмоток шаговых двигателей (12 В, DC); для размещения персонального компьютера, с установленным на него автоматизированным рабочим местом; для размещения осциллографа.

2.2.2. Основные этапы функционирования лабораторной установки

В исходном состоянии подготовленной к запуску установки графитовый катод в виде стакана располагается неподвижно на основании установки, анод располагается над ним – вертикально, соосно – на подвижной платформе управляемого линейного электропривода. Установка размещена в открытой воздушной среде при комнатных условиях. В полость катода заложено исходное сырье для его электродуговой обработки (например, смеси кремния и углерода, титана и углерода, вольфрама и углерода и т.д.). Анод и катод подключены к силовому источнику электропитания. Все вспомогательные устройства (осциллограф, пирометр и прочее – включены и находятся в режиме ожидания). В программу управления шаговым двигателем привода внесены данные о величине разрядного промежутка (в мм) и времени поддержания разряда (в секундах), поддерживаемых в рабочем цикле системы. Электроды находятся под напряжением холостого хода источника электропитания, для используемых источников это напряжение от 63 В до 80 В. Нажатием кнопки «Пуск» подается сигнал на запуск программы управления электроприводом. Рабочий цикл начинается с перемещения анода вертикально вверх до фиксации его держателя в крайнем верхнем положении, в котором держатель анода замыкает нормально разомкнутый контакт концевого выключателя. Затем привод начинает опускать анод вертикально вниз до касания с дном катода. В момент касания анода и дна катода в силовой цепи начинает протекать ток (обычно порядка 100 А – 200 А). Датчик тока фиксирует наличие тока в силовой цепи и подает аналоговый сигнал

на вход контроллера, который обрабатывает данные и подает сигнал электроприводу на запуск реверса и отвода анода от катода на заданное расстояние, таким образом формируется разрядный промежуток заданной величины. Контроллер отсчитывает заданное время, в течение которого поддерживается дуговой разряд, затем отводит на максимальной скорости анод от катода, дуговой разряд вытягивается, напряжения на разряде возрастает, и разряд гаснет.

В процессе горения дугового разряда в полости катода возникают высокие температуры (согласно литературным данным, до 10 000 - 12 000 К в столбе дуги). В результате возникают условия для реализации синтеза карбидов металлов и неметаллов. В процессе горения разряда углерод с электродов и, вероятно, из исходной смеси, при взаимодействии с кислородом воздуха генерирует газы СО и СО₂, которые изолируют (экранируют) зону формирования разряда. Таким образом обеспечиваются условия для получения карбидов металлов и неметаллов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Полученные материалы собираются с внутренних поверхностей катода, в том числе с его дна, при необходимости измельчаются в агатовой ступке, просеиваются для разделения фракций.

2.2.3. Определение оптимальных геометрических параметров электродов разрядного контура плазменного реактора для получения керамических материалов

В современном мире достаточно широко распространены технологии, использующие дуговой разряд постоянного тока, в частности, в сварочном производстве, в этой связи многие аспекты процесса горения дугового разряда в газовой среде известны [193], в том числе при использовании в качестве рабочей среды окислительной (кислородсодержащей) среды [194]. Тем не менее по состоянию на 2021 год вопрос оценки параметров температурного поля плазмы дугового разряда следует считать отдельной научно-технической задачей, решаемой в основном путем проведения моделирования, в том числе с использованием глубоких нейронных сетей [195]. В частности, в работе [195] оценено распределение температуры в области горения дугового разряда в

круговой системе координат вдоль радиуса катода при различных газовых средах (Ar, N₂, CO₂, SF₆) при нормальном атмосферном давлении и силе тока 200 А. Результаты моделирования показали, что температура в плазменном факеле снижается при удалении от геометрического центра (зоны инициирования разряда на продольной оси электродов) от ~10 000 – 12 000 К до ~2 000 К. Следует отметить, что при горении разряда в углекислом газе на расстоянии ~8 мм от геометрического центра температура в плазменном факеле может достигать порядка ~ 4000-6000 К. В работе [196] показано, что на расстоянии 7,5-8,0 мм температура плазмы может превышать температуру плавления графита и составлять до ~4000-5000 К (ток до 250 А, гелий, графитовый анод). При этом на расстоянии ~10 мм от зоны привязки дуги температура может достигать значений выше 2500 К, что более чем достаточно для синтеза карбидов металлов и неметаллов, в том числе таких ультратугоплавких как карбиды гафния, циркония, для синтеза которых необходимо достигать температур исходного сырья в диапазоне от ~2000-2100 К до ~2400-2500 К [197]. Таким образом имеющиеся литературные сведения позволяют определить такой диаметр полости катода (в составе разрядного контура разрабатываемого реактора), при котором наиболее удаленные области на круговой поверхности дна катода характеризуются температурой, достаточной для реализации синтеза большинства известных карбидов металлов и неметаллов (выше 2000 К – 2500 К) при нормальном давлении газовой среды и силе тока до ~200 А. В настоящей работе принят в качестве основного рабочего диапазон диаметров полости катода от 16 до 21 мм, при этом отдельные эксперименты проводились при диаметре полости катода от 12-14 мм до 25-30 мм. Подходящие по диаметру графитовые тигли серийно выпускаются для ювелирной промышленности, а именно, для плавки драгоценных металлов, в этой связи, в работе преимущественно использовались серийно выпускаемые графитовые тигли.

Диаметр анода также играет важную роль в процессах синтеза материалов в углеродной плазме дугового разряда постоянного тока, в частности, от диаметра анода значительно зависит скорость его расхода, а также реализуется два основных

режима горения разряда с формированием графитового катодного депозита: 1) режим интенсивного износа, который может быть полезен для распыления материала при его электроэрозионной наработке, 2) режим постоянного малоинтенсивного износа [198]. Эти режимы реализуются в зависимости от соотношения диаметра анода и величины разрядного промежутка. Согласно литературным данным, при мощности на дуге порядка 1 кВт режим малоинтенсивного износа графитового анода реализуется при его диаметре от 8 мм, поэтому в рассматриваемой системе следует с точки зрения минимизации процессов износа анода выбирать его диаметр не менее 8 мм.

В рамках пусконаладочных работ и в целях оценки скорости расхода анода и возможности реализации электродугового синтеза на создаваемом плазменном реакторе проведено несколько серий экспериментов в целях поиска допустимых режимов работы созданного дугового реактора.

На рисунке 2.10 представлены зависимости энергии дугового разряда и максимальной температуры внешней стенки катода в рабочем цикле в зависимости от продолжительности поддержания дугового разряда постоянного тока в его полости. Видно, что в рассматриваемом интервале от ~5 сек до ~45 сек температура возрастает от ~300 °С до ~1800 °С. Видно, что точки ложатся на зависимость, которую можно описать полиномом второй степени, при этом следует отметить значительную дисперсию. В рассматриваемых результатах серии экспериментов использовались коммерческие аноды и катоды, габаритные размеры и плотность материала которых отличаются в пределах порядка долей мм и долей грамм (при близких габаритных размерах), кроме того, электроды использовались в ряде экспериментов повторно (до 10 экспериментов на одном катоде), в этой связи также, габаритные размеры и масса электродов изменялись. Кроме того, в процессе окисления внешней стенки изменялась шероховатость поверхности, ввиду тепловой деформации от эксперимента к эксперименту сдвигались точки подключения токоведущей клеммы. При замене катодов не отслеживались кристаллографические направления в их материале, средний размер зерен. Все это напрямую или косвенно могло повлиять на процесс измерения температуры,

помимо известной инструментальной погрешности используемого пирометра (± 3 °C) и пирометрического метода в целом, что, в свою очередь, в конечном счете привело к значительной дисперсии измеренной температуры. Тем не менее, экспериментальные данные позволили выявить тенденцию, представленную на рис. 2.10.

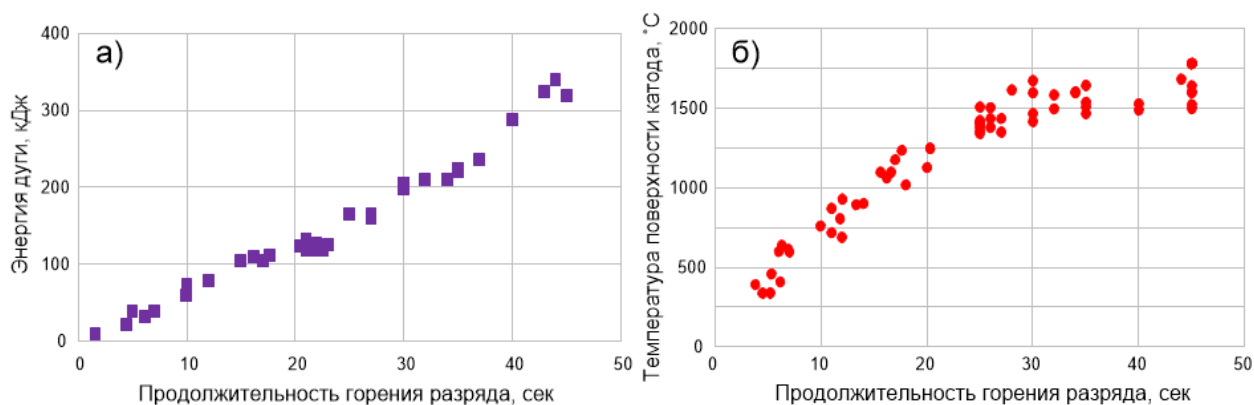


Рисунок 2.10 - Зависимости энергии дугового разряда (а) и температуры внешней стенки катода (б) от продолжительности горения дугового разряда (при силе тока 220 А).

Обозначенный интервал времени поддержания дугового разряда до 45 сек следует считать предельным нормальным режимом работы (при максимальной силе тока, составляющей 220 А), выход за пределы которого ведет к повреждению токоведущих частей ввиду расплавления металла, повреждению изоляции силовых и контрольно-измерительных линий ввиду теплового воздействия. За обозначенный интервал времени (45 сек) при максимальной силе тока до 220 А происходит выделение энергии в дуговом разряде до ~340 кДж. Учитывая известные сведения о диаграммах состояний в системе химических элементов с углеродом, а также энтальпии образования и необходимом диапазоне температур, можно утверждать о возможности реализации синтеза карбидов металлов и неметаллов в рассматриваемой системе в количествах порядка до нескольких грамм. Так, к примеру, согласно известным литературным данным [197], реакции карбидообразования происходят в диапазонах 1700-2100 °C в системе «титан - углерод», 1100-1200 °C в системе «ванадий – углерод», 1400-1800 °C в системе «хром – углерод», 1800-2200 °C в системе «цирконий – углерод», 1300-1400 °C в

системе «ниобий – углерод», 1200-1400 °С в системе «молибден – углерод», 1900-2300 °С в системе «гафний – углерод», 1300-1500 °С в системе «тантал – углерод», 1400-1600 °С в системе «вольфрам – углерод».

2.2.4. Моделирование распределения температурного поля графитового катода в рабочем режиме дугового реактора для получения керамических материалов

С учетом представленных выше литературных теоретических и экспериментальных данных, а также результатов проведенных исследований, вопрос возможности достижения достаточных для синтеза карбидов металлов и неметаллов температур в плазме дугового разряда постоянного тока не вызывает сомнений. В зависимости от геометрических параметров электродов разрядного контура можно достигать нижней границы распределения температурного поля порядка нескольких тысяч градусов. Однако, в рассматриваемой системе исходное сырье, в отличие от большинства экспериментальных работ не подается непосредственно в полость анода, т.е. в зону наиболее высоких температур «тела» дугового разряда; а исходное сырье распределено по внутренней поверхности полости, в частности, дна графитового стакана, являющегося катодом. В этой связи представляется важным вопрос проведения оценки распределения температурного поля по внутренней поверхности полости катода, где непосредственно и происходит синтез материала.

Следует отметить, что постановку и решение тепловой задачи в рассматриваемых условиях с учетом всех известных переменных следует считать невозможным на данном этапе исследований и развития науки и техники в целом. В частности, по состоянию на 2020 год все еще ведутся исследования теплофизических свойств графита в условиях высоких температур (порядка нескольких тысяч градусов) [199]; контроль ориентации, формы и размеров зерен и их анизотропных свойств в теле графитовых электродов в реальной ситуации в условиях проведения нескольких серий экспериментов представляется крайне трудоемкой задачей. Параметры теплового поля плазменного факела следует считать ориентировочными, как и состав и параметры исходной газовой среды:

воздуха с изменяющимися исходными параметрами влажности, исходной температуры, давления в пределах колебаний нормальных условий. Исходные реагенты характеризуются индивидуальными формой, размером частиц, а также теплофизическими характеристиками, которые изменяются в процессе повышения температуры; при этом непосредственно в процессе горения разряда происходят химические реакции с разложением исходного сырья и формированием фаз карбидов. Динамика процессов переноса массы углерода ввиду электроэрозионных процессов, а также образовании газов CO и CO_2 остается неизвестной, как и динамика образования катодного депозита.

С одной стороны, учесть все обозначенные выше параметры в условиях реально проводимой серии экспериментов представляется крайне сложной, практический нереализуемой задачей. С другой стороны, при постановке вопроса о предсказании возможности достижения температур, необходимых для синтеза карбидов металлов и неметаллов (от $\sim 1800\text{-}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [197]), достаточно решить упрощенную тепловую задачу, решение которой покажет, что на внутренней стенке катода при заявляемых параметрах электрической (тепловой) мощности в заданной геометрии полости катода достигаются температуры в диапазоне от $\sim 1800\text{-}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $\sim 2200\text{-}2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ или выше.

Для решения поставленной задачи принят ряд допущений: графит имеет плотность близкую к монокристаллической, т.е. доля дефектов в виде пор и примесных материалов стремится к нулю; структура графита однородна, свойства графита не меняются в различных направлениях в объеме материала. Масса эродированного графита, перенос которой происходит с анода на катод мала в сравнении с массой катода, поэтому она не учитывается в расчете, как и масса, которую теряет катод в процессе горения разряда. Не учитывается компонента энергетического баланса лучистой энергии, испускаемой дуговым разрядом во внешнюю среду. Не учитывается динамика изменения состава газовой среды; не учитываются затраты энергии на фазовые превращения в системе.

В программном пакете Matlab (версия R2020a) решалось уравнение теплопроводности в частных производных методом конечных разностей. Тепловая

задача решалась в цилиндрической системе координат, с радиусов (r) и высотой (z) области до 100x100 мм. Усредненные теплофизические характеристики материалов и распределения температур в дуговом разряде взяты из литературных источников [193-198].

На рисунке 2.11 представлены результаты решения тепловой задачи.

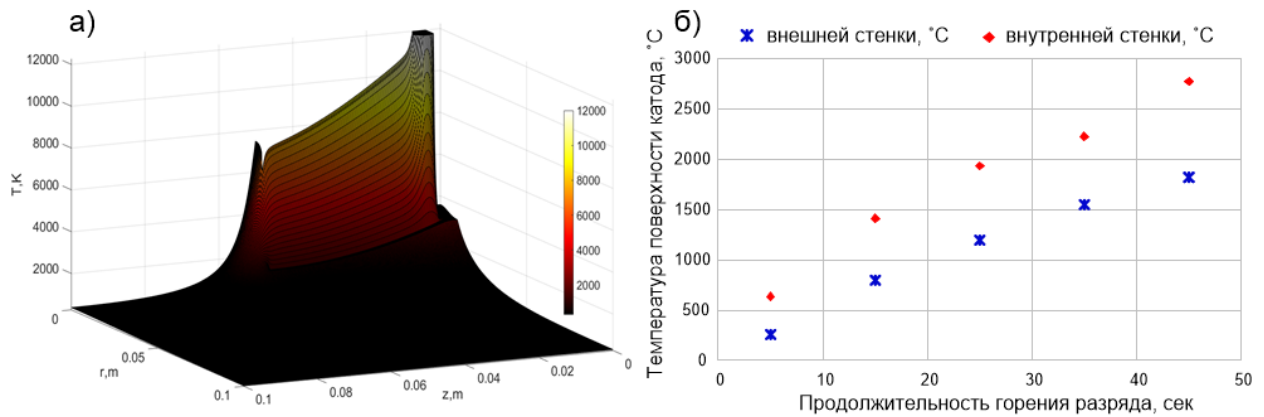


Рисунок 2.11 - Результаты решения тепловой задачи в рассматриваемой системе графитового катода, в полости которого горит дуговой разряд: а) распределение температуры как функции радиуса и высоты (при горении дугового разряда в течение 45 сек, при силе тока 220 А); б) расчетные температуры боковой стенки катода (внешней и внутренней поверхностей) как функции продолжительности горения дугового разряда (от 5 секунд до 45 секунд).

На рис. 2.11а представлено распределение температурного поля как функции двух координат (радиуса r и высоты z), на рисунке 2.11б представлены зависимости температуры внешней и внутренней поверхностей катода как функции продолжительности поддержания дугового разряда. Видно, что расчетная температура внешней стенки катода близка в первом приближении с измеренной экспериментально (рис. 2.10) с учетом возможных погрешностей. Экспериментальная функция более нелинейна, чем расчетная. В первую очередь это может быть связано с учетом потерь энергии излучением на внешней стенке катода как расчетной постоянной величины согласно известному закону Стефана – Больцмана; данная величина оценена как тепловое излучение внешней стенки катода с известными температурой и площадью поверхности (потери энергии оценены как ~32 кДж). С учетом того, что расчетная температура поверхности

катода близка к экспериментальной, следует полагать, что оценка температуры внешней стенки катода в первом приближении корректна. Видно, что при продолжительности горения дугового разряда 30-45 сек температура внутренней боковой стенки катода находится в диапазоне от ~ 2000 °С до ~ 2700 °С. Такой диапазон температур позволяет полагать возможным синтез карбидов металлов и неметаллов в рассматриваемой системе при заявленных параметрах источника электропитания и геометрии графитовых электродов разрядного контура.

2.2.5. Исследование автономной газовой среды, экранирующей реакционный объем от кислорода воздуха, в процессе получения керамических материалов

Согласно результатам проведенного обзора литературы, не более 3 % опубликованных работ используют воздушную среду нормального атмосферного давления в ходе реализации синтеза ультрадисперсных материалов в плазме дугового разряда постоянного тока; все эти работы посвящены вопросу получения углеродных наноструктур [99, 121, 124, 137, 143, 146, 148, 159, 170]. При этом вопрос состава газовой среды, формирующейся при горении дугового разряда постоянного тока в воздушной среде с использованием графитовых электродов является, согласно литературным данным, малоизученным. Различают два подхода: 1. воздухом заполняется герметичный реактор, в полости которого при горении разряда поглощается кислород до его предельно малых концентраций близких к нулю; 2. используется открытая воздушная среда, при этом генерирующиеся газы формируют «облако», экранирующее реакционный объем. Механизм поглощения кислорода в ходе горения дугового разряда, описывается в ряде работ согласно известным уравнениям (2.1, 2.2) [157]:



В ряде работ указывается на формирования атмосферы, состоящей из угарного газа и азота $CO+N_2$ [157]. Таким образом, как при ограниченном количестве воздуха в герметичном реакторе, так и в случае использования не герметизируемых реакторов, следует считать возможным обеспечение газовой среды, состоящей

преимущественно из газов CO и CO_2 в условиях поглощения кислорода в реакционном объеме. При этом результаты экспериментальных исследований, которые подтверждают данные предположения в статьях, описывающих методы реализации электродугового синтеза с использованием в качестве буферного газа воздуха, в литературе не обнаружены. Косвенно данный вопрос обсуждается в некоторых работах, например, [200] в контексте реализации электродугового синтеза карбида кремния в атмосфере гелия. В работе описано 4 этапа процесса синтеза карбида кремния при восстановлении оксида кремния под действием высоких температур дугового разряда с образованием газов CO и CO_2 , что позволяет сделать вывод об отсутствии необходимости в наличии герметичного реактора и инертного газа (в описываемом случае, гелия). То есть при наличии кислорода в составе исходного сырья и использовании графитовых электродов, рабочая среда процесса синтеза содержит газы CO и CO_2 в независимости от исходного состава газовой среды реактора. Таким образом, **в настоящей работе выдвигается предположение о возможности синтеза карбидов металлов и неметаллов с использованием в качестве буферного газа воздушной среды и без средств организации вакуума.**

В целях экспериментального доказательства данной гипотезы было проведено несколько серий экспериментов, в ходе которых оценивался состав газовой среды в полости графитового катода, где организовывалось горение дугового разряда постоянного тока. Для этого в верхней части боковой стенки катода формировалось отверстие, в которое была вставлена стальная газоотводная трубка, подающая газ через серию фильтров в газоанализатор (ТЕСТ-1, Бонэр). Типичные результаты анализа состава газовой среды в области горловины графитового тигля-катода представлены на рисунке 2.12. Видно, что концентрация кислорода в процессе горения дуги снижается с нормальной атмосферной до порядка 7-8 % (об.) (рис. 2.12а), аналогично, в это же время происходит выброс газов CO и CO_2 , 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 захватывает частично вместе с газовой средой рабочего объема и воздух, кроме того внутри газового тракта газ движется с определенной скоростью и смешивается при этом с атмосферным воздухом, поэтому следует считать, что полученные данные характеризуется инерционностью, а также занижением содержания газов CO и CO_2 , а также завышением содержания кислорода в реакционном объеме. Тем не менее, можно однозначно говорить о снижении концентрации кислорода и повышении содержания газов CO и CO_2 в процессе горения дугового разряда. Следует отметить, что концентрация газа NO близка к нулю на всем исследуемом интервале, что следует считать нормальным явлением, т.к. известно, что в присутствии CO и CO_2 реакция взаимодействия азота с другими атомами направлена в сторону восстановления [201].

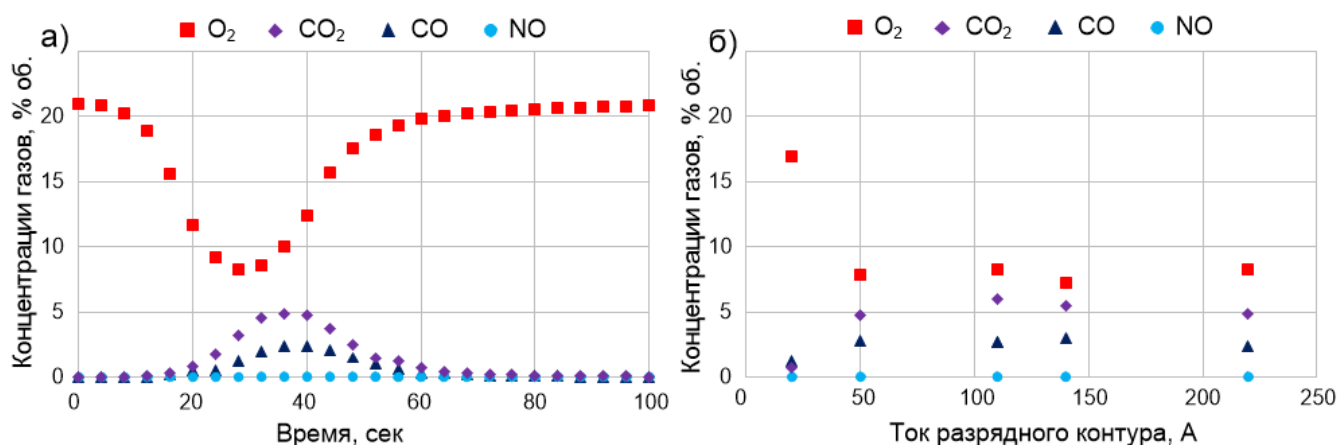


Рисунок 2.12 - Результаты анализа газовой среды в полости графитового катода: а) зависимость концентраций газов O_2 , CO_2 , CO , NO от времени (при силе тока 220 А); б) зависимость концентраций газов O_2 , CO_2 , CO , NO от силы тока (при продолжительности поддержания дугового разряда в течение 10 сек).

На рисунке 2.12б видно, что качественно состав газовой среды практически не отличается при различной силе тока разрядного контура на интервале от 50 А до 220 А; при этом следует отметить, что при силе тока ~ 20 А концентрация кислорода снижается несущественно относительно нормальной атмосферной, а содержание газов CO и CO_2 близко к нулю. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что эффект экранирования реакционного объема от кислорода воздуха возможен при достижении определенной динамики процесса,

зависящей от силы тока. Вероятно, поток газов, вырывающихся из горловины тигля, должен характеризоваться определенной скоростью для предотвращения попадания кислорода воздуха в полость катода. В данном случае, на основании экспериментальных данных следует считать, что безвакуумный метод с высокой вероятностью реализуется в открытой воздушной среде при силе тока не менее ~50 А. Представленные данные свидетельствуют о существовании теоретических и экспериментальных предпосылках для создания безвакуумного электродугового метода синтеза карбидов металлов и неметаллов.

2.3. Основные применяемые методики анализа состава, структуры и свойств получаемых и исходных материалов

2.3.1. Рентгеновская дифрактометрия

Съемка картин рентгеновской дифракции производилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s (CuK α -излучение), оснащенный графитовым монохроматором Shimadzu CM3121. Калибровка рентгеновского дифрактометра осуществлялась посредством стандартных операций, предписанных заводом – изготовителем с использованием кремниевого порошка (Shimadzu) в качестве эталона. Инструментальная погрешность записи рентгеновских дифрактограмм составляла не более $\pm 0,04$ град., что составляет в пересчете на величину межплоскостных расстояний не более $\pm 0,011$ Å. Также анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s (CuK α -излучение), оснащенный высокоскоростным широкоугольным линейным кремниевым мультиполосным детектором OneSight (шаг сканирования, определяемых плотностью пикселей в датчике, составляет не хуже 0,0143 град). Качественный анализ проводился путем сравнения экспериментальных картин рентгеновской дифракции с эталонами из базы данных PDF4+. Количественный анализ проводился в программном пакете Powder Cell 2.4, а также дополнительно в ряде случаев по известной методике [202] путем заблаговременного до проведения анализа построения калибровочных линий, показывающих соотношение интенсивностей дифракционных максимумов в зависимости от массового соотношения компонентов эталонных смесей.

2.3.2. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия проводилась на нескольких микроскопах: Hitachi TM3000 (разрешающая способность 30 нм), JEOL JSM 7500 FA (разрешающая способность порядка 1,0 нм); химический состав образцов определялся при помощи энергодисперсионного анализатора (EDS) Oxford X-Max-50 на базе растрового электронного микроскопа Tescan Vega3SBU (разрешающая способность 10-15 нм). Синтезированные образцы размещались на специальной подложке для проведения растровой электронной микроскопии, в случае необходимости на поверхность напылялся токопроводящий слой.

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на микроскопе JEOL JEM 2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ). Для подготовки образцов готовилась суспензия, капля которой размещалась на стандартной сетке для просвечивающей электронной микроскопии с предварительно нанесенным аморфным углеродным слоем. На базе просвечивающего электронного микроскопа также был установлен энергодисперсионный анализатор, с помощью которого удалось в ряде случаев провести картирование химического состава. При проведении анализа полученных изображений использовался программный пакет Gatan DigitalMicrograph™ 1.8.70 GMS 1.8.0.

2.3.3. Термический анализ

Термический анализ проводился с помощью дифференциального-термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Анализ проводился при скорости нагрева 10 °С/мин, до температур, как правило 1000 °С - 1200 °С. Использовались корундовые тигли с перфорированной крышкой. Анализы проводились в потоке окислительной (воздух) или инертной (аргон) среды при давлении 1 атм. Анализ газовой среды процесса проводился при помощи сопрягаемого квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aeolos (Netzsch).

2.3.4. Искровое плазменное спекание порошковых материалов

Консолидация порошковых материалов производилась на системе искрового плазменного спекания Advanced Technologies SPS 10-4 в графитовых пресс-формах с диаметром рабочей области 12,7 мм. Конкретные значения скорости нагрева,

температуры, давления и времени выдержки определялись для каждого конкретного образца исходя из поставленной задачи и литературных данных.

Полученные керамические образцы подготавливались для дальнейших исследований, в частности, микроструктуры поверхности. Образцы обрабатывались на шлифовально-полировальном станке Forcipol 1 V с использованием алмазных дисков с шероховатостью 54 мкм, 18 мкм, 6 мкм, 3 мкм и полировальных тканей с и алмазных суспензий с абразивами со средним размером частиц 6 мкм, 3 мкм, 1 мкм, 0,25 мкм.

2.4. Классификация исходных материалов

В качестве источников углерода использовались различные материалы, в частности, коммерческие («сibunит», «чешуйчатый графит», углеродное волокно, рентгеноаморфный углерод (сажа)) коммерческой чистоты от различных производителей), а также углеродные материалы в виде древесного угля, полученного методом парового пиролиза непосредственно в лабораторных условиях.

В качестве источников металлов использовались порошки металлов: Ti, Nb, Zr, Hf, Ta, Mo, W, а также их оксидов TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 марок «Ч» и «ОСЧ» (поставщики «Редкий металл», «Снабтехмет», «БВБ Альянс», РФ) с диапазоном размеров частиц от единиц мкм до порядка 10 мкм. Порошок кремния использовался коммерческий с размерами частиц порядка единиц мкм до порядка 10 мкм (чистота не хуже 99 %).

Графитовые стержни и тигли использовались как коммерческие с чистотой не менее 99 % от различных производителей, так и изготовленные на токарном станке непосредственно для проведения серий экспериментов.

В качестве исходного сырья в ряде экспериментов использовались зольные отходы, образующиеся при горении природного угля; данные материалы были получены с золоотвала Томской ТЭЦ 3.

Исходное сырье подвергалось сушке при температуре 100 °C в программируемой атмосферной печи ЭКСП-10 СНОЛ 0,4 для удаления влаги, взвешивалось (аналитические весы ВЛ-124И - С, ГОСМЕТР, точность $\pm 0,0001$ г)

и в общем случае смешивались в шаровой мельнице (Mixer Mill 8000M) в посуде и с шарами из диоксида циркония.

2.5. Методы планирования эксперимента по исследованию состояния конденсированных веществ, установлению закономерностей влияния параметров процесса горения дугового разряда постоянного тока на структуру, морфологию и свойства получаемых материалов.

Развитие математической статистики определило появление методов планирования экспериментальных работ во второй половине прошлого века [203]. Как известно, сутью математического планирования эксперимента является поиск характеристик процесса (в данном случае синтеза того или иного материала), называемых факторами, и решения оптимизационной задачи для достижения нужного значения критерия оптимизации, например, выхода искомой кристаллической фазы в результате проведения синтеза. Если исследуемых фактора два, очевидно, можно построить зависимость критерия оптимизации от значимых факторов в виде поверхности $y=f(x_1, x_2)$. При этом результаты каждого эксперимента используются для приближения к точке экстремума, причем сначала определяется направление движения к желаемому результату; а затем экспериментальные данные могут быть использованы для проведения локальной аппроксимации поверхности вдоль выбранного направления, на малом участке которой можно считать, что влияние факторов поддается описанию линейной или полиномиальной функции. Это позволяет использовать метод наименьших квадратов. Таким образом, математические методы планирования эксперимента опираются на регрессионный анализ и итерационные методы поиска экстремума функции нескольких переменных. Как известно, решение подобных задач особенно актуально при поиске состава многокомпонентного материала, а также для других известных научных и производственных задач (снижения стоимости продукции, повышения ее качества, повышения производительности процесса). Можно считать, что объект исследования описывается набором возможных воздействий на него, т.е. факторов x_i и набором измеряемых характеристик. Одна из этих характеристик (или их комбинация) может быть выбрана в качестве

критерия оптимизации (который часто также называют целевой функцией или откликом). При поиске оптимальных условий обычно используют математическую модель объекта исследования в виде алгебраического уравнения, которое связывает критерий оптимизации с управляемыми факторами: $y=f(x_1, x_2, \dots x_i, \dots x_n)$. В случае оптимизации процесса синтеза того или иного материала, критерий оптимизации может быть принят, к примеру, как выход (доля) искомой кристаллической фазы; соответственно содержание (выход) этой фазы является измеряемой величиной с понятной областью определения от 0 до 100 % и измеряемой при проведении количественного рентгенофазового анализа. Т.е. содержание на выходе желаемой синтезируемой фазы может быть от 0 % до 100 % с подтверждением данных в каждом эксперименте.

В общем случае для поиска экстремума функции критерия оптимизации необходимо выделить и рассмотреть все существенные факторы, влияющие на процесс синтеза. В противном случае, найденный экстремум может быть ложным или локальным оптимумом. В реальных условиях проведения эксперимента ряд факторов изменяется в некотором интервале непрерывно (например, температура), другие же факторы могут принимать только фиксированные значения (к примеру, количество воздействий электродуговой плазмы на исходное сырье). Чтобы оперировать одновременно обоими типами факторов, следует считать, что каждый фактор в серии экспериментов может принимать только некоторое число фиксированных значений, которые принято называть уровнями фактора. Если число факторов равно n , а число уровней каждого фактора p , то общее количество экспериментов с различным сочетанием уровней факторов равно p^n . Так, в случае наличия известных 10-15 и более факторов процесса (температура процесса, температура, давление и состав окружающей газовой среды, ее влажность, количество, состав исходных смесей и соотношения их компонентов, дисперсность исходных реагентов, время и другие параметры помола исходных реагентов в ходе их смешивания, сила и плотность тока разрядного контура, величина разрядного промежутка, напряжение на дуге, геометрические параметры катодов и анодов, количество подведенной энергии, скорость выделения энергии (мощность), время

нахождения сырья в условиях высоких температур или время поддержания дугового разряда, и др.), каждый из которых может находиться на хотя бы 3 уровнях, то общее число возможных экспериментов (3^{15}) превышает четырнадцать миллионов. В этой связи с применением теории планирования экспериментов выделены значимые управляемые параметры процесса синтеза (геометрические параметры электродов, сила тока разрядного контура, величина разрядного промежутка, масса, состав и соотношение компонентов исходных смесей, продолжительность процесса синтеза), которые являются определяющими для ряда других факторов (плотность тока, плотность потока энергии, количество подведенной энергии, напряжение, мощность дуги, параметры распределения температурного поля, скорость расхода анода, вероятность существования дугового разряда в течение заданного времени и др.). С учетом представленных выше данных о проведенных поисковых экспериментах, состав и другие параметры исходной газовой среды (воздуха) приняты как неуправляемые и неконтролируемые параметры, которые на этапе до проведения процесса синтеза определяются текущими погодными и климатическими условиями, параметрами помещения, в котором находится экспериментальная установка. Состав газовой среды в процессе горения дугового разряда измерен в серии экспериментов и принят как неуправляемый, что является особенностью разрабатываемого безвакуумного метода. Характеристики контролируемых управляемых и неуправляемых параметров процесса синтеза измерялись (сила тока, напряжение на дуговом разряде, геометрические параметры электродов разрядного контура, температура внешней стенки катода и др.), что связано с инструментальными погрешностями средств измерений. Также следует отметить, что важной частью экспериментальных исследований являются погрешности, связанные с появлением случайных ошибок. В целях минимизации ошибок в пределах одной серии некоторые эксперименты повторялись три и более раза.

Согласно известной теории метода планирования эксперимента допустимо проводить работы со сменой критерия оптимизации (например, на первом этапе поиск факторов, определяющих выход (долю) желаемого материала, на другом

этапе поиск факторов, обеспечивающих стоимость продукта). В настоящей работе использовались три критерия оптимизации с соответствующими управляемыми параметрами, которые: 1. обеспечивают работоспособность безвакуумного электродугового метода; 2. обеспечивают 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. обеспечивают фазовый состав продукта, пригодный для дальнейшего применения материала, в том числе, что выражается в максимальном выходе (доле искомой фазы).

2.6. Выводы по второй главе

Представленные во второй главе результаты позволяют считать возможным реализацию синтеза карбидов металлов и неметаллов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде при использовании специальной конструкции электродов разрядного контура. Результаты моделирования параметров теплового поля, а также экспериментально установленных зависимостей температуры от регулируемых параметров дугового реактора говорят о достижении необходимого диапазона температур для синтеза карбидов металлов и неметаллов. Произведенные замеры состава газовой среды, изменяющегося в ходе горения дугового разряда и находящегося в зависимости от силы тока разрядного контура позволяют считать возможным реализацию синтеза карбидов металлов и неметаллов в формирующейся автономной среде, состоящей преимущественно из монооксида и диоксида углерода. Реализованные технические решения позволяют проводить серии экспериментов с высокой повторяемостью и режимной управляемостью. Таким образом создан ряд дуговых реакторов постоянного тока, отработана методика постановки экспериментов, оценены параметры рабочих режимов, что говорит о готовности к реализации исследования процессов синтеза карбидов металлов и неметаллов разработанным электродуговым методом, результаты которых изложены в последующих главах настоящей работы. Основные результаты, представленные во второй главе,

опубликованы в виде патентов и авторских свидетельств регистрации программ ЭВМ [184-192].

ГЛАВА 3. Физические основы электродугового метода получения порошковых материалов на основе карбидов вольфрама и молибдена

3.1. Синтез ультрадисперсных карбидов вольфрама экспериментальным безвакуумным электродуговым методом

3.1.1. Анализ существующих методов получения карбидов вольфрама и применения материалов на их основе

Карбид вольфрама ввиду широко известного комплекса физико-механических свойств на протяжении десятилетий является сырьевой основой для твердосплавного инструмента различного назначения. Накоплен огромный опыт в области получения, анализа свойств, особенно физико-механических, применения карбидов вольфрама [204-207]. В последние годы активно изучаются вопросы синтеза и анализа каталитических свойств наноразмерного карбида вольфрама, в том числе относительно малоизученной метастабильной кубической модификации [208-215] в процессах получения водорода из воды, крекинга углеводородов и других химических процессов. Синтез карбидов вольфрама и покрытий на их основе получают с применением различных техник: CVD [216-217]; генерация ионных [218] и электронных [219-220] высокоинтенсивных пучков; высокотемпературный самораспространяющийся синтез [221]; электровзрыв проводников [222]; генерация плазменных струй в непрерывном и импульсном режимах [223]; механосинтез [224-225], нагрев материалов, содержащих вольфрам и углерод, в печах различной конструкции в вакуумной или инертной атмосфере [226]. Одним из развивающихся подходов к синтезу карбидов металлов и неметаллов, в частности и карбидов вольфрама, является электродуговой синтез, реализуемый в плазме дугового разряда постоянного тока [227-228]. Развитие группы электродуговых методов сегодня крайне актуально, т.к. применение электродуговой плазмы позволяет получать микроразмерные и наноразмерные частицы карбида вольфрама в углеродной матрице. Свойства таких материалов в современном мире изучаются в вопросах их применения в составе катализаторов

для получения водорода из воды методом электролиза, а также в вопросах углекислотной конверсии метана, совмещенной с производством синтез-газа.

Согласно известным данным о фазовых равновесиях в системе «вольфрам – углерод» (W-C) [229-230], возможность реализации синтеза кристаллических фаз карбида вольфрама разрабатываемым электродуговым безвакуумным методом представляется весьма вероятной.

3.1.2. Установление закономерностей влияния параметров дугового реактора на процессы фазовых превращений в системе W-C

В проводимой серии экспериментов использовался анод в виде графитового стержня с диаметром 8 мм, катод – форме графитового тигля заданного диаметра (d) и высоты (h), которые изменялись для определения размеров катода, обеспечивающего эффект экранирования реакционного объема за счет генерации газообразных CO и CO₂ (рис.3.1а). На дно тигля закладываются исходные материалы в виде смеси порошков вольфрама и рентгеноаморфного углерода (рис.3.1б, в). В цилиндрической полости катода поджигается дуговой разряд, величина разрядного промежутка ~0,5 мм устанавливается при помощи линейного электропривода с шаговым биполярным двигателем. Применяемая схема проведения эксперимента и программное обеспечение, реализующее заданные режимы работы зарегистрированы в ряде авторских свидетельств [184-192]. В работе установки предусмотрена возможность управления продолжительностью поддержания дугового разряда установками контроллера в составе системы управления. Рабочие параметры разрядного контура регистрируются при помощи осциллографа (RIGOL DS1052E), омического делителя напряжения и датчика тока (Honeywell CSLA2DJ). Анод и катод взвешивались перед проведением каждого эксперимента и после него, как и полученные порошки, используемые весы имели точность взвешивания $\pm 0,05$ г. В ходе работы установки ведется регистрация динамики концентраций газовой среды непосредственно над зоной горения дугового разряда при помощи газоанализатора (ТЕСТ – 1, Бонер). При помощи высокотемпературного пирометра (Benetech GM 1850) регистрируется температура катода, также ведется фоторегистрация (Canon 600D, нейтральный

светофильтр ND32) процесса горения разряда в видимом диапазоне и ИК-диапазоне. Для проведения фоторегистрации непосредственно процесса горения разряда устанавливался катод с прозрачной стенкой из кварцевого стекла.

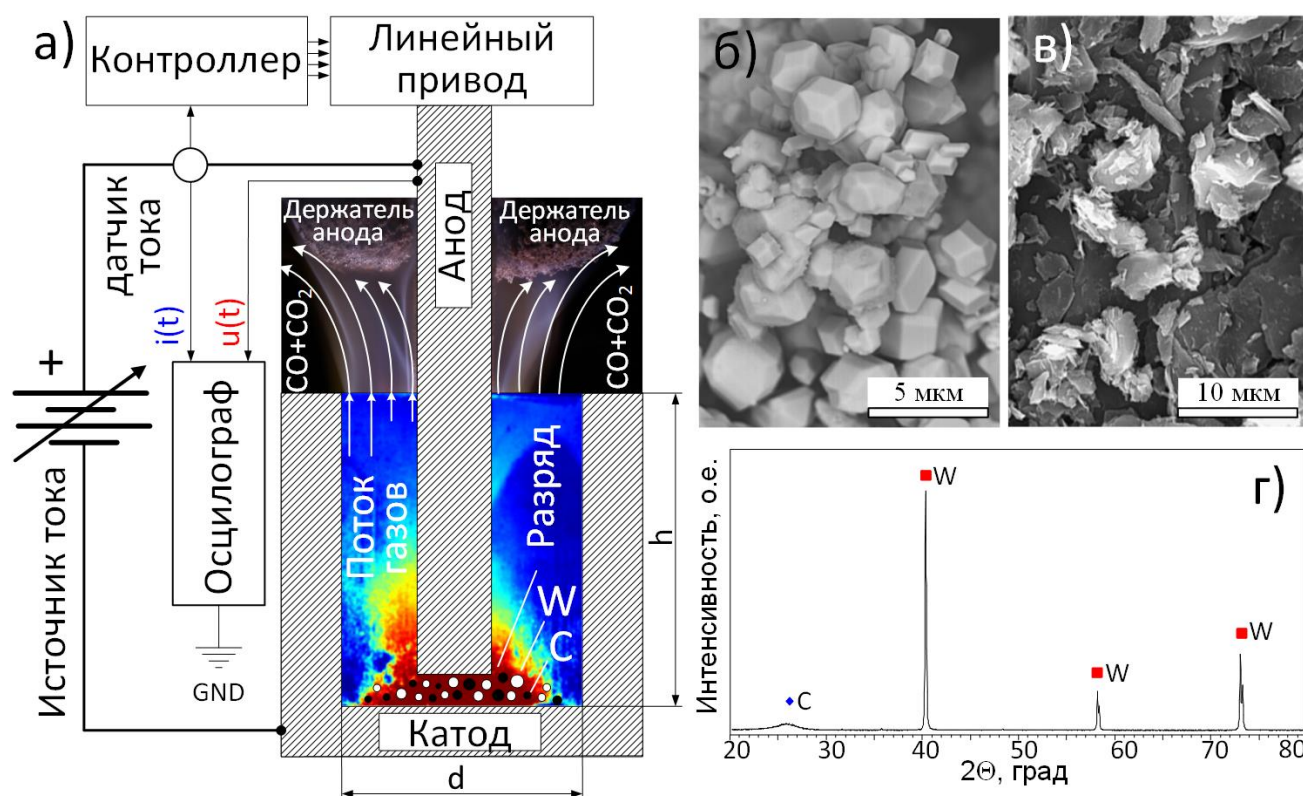


Рисунок 3.1 - Упрощенная принципиальная схема экспериментальной установки (а), SEM-снимки порошков исходного вольфрама (б) и углерода (в), типичная рентгеновская дифрактограмма смеси углерода и вольфрама (г)

На рисунке 3.2а представлены типичные осциллограммы тока и напряжения в ходе рабочего режима электродугового реактора. На осциллограммах тока и напряжения можно выделить зону инициирования разряда, зону горения разряда и его погасания. В рассматриваемых сериях экспериментов средняя электрическая мощность на интервале времени горения разряда составила от 3,0 кВт до 7,8 кВт (в зависимости от силы тока разрядного контура). На рисунке 3.2б представлена зависимость количества выделившейся энергии в дуговом разряде от продолжительности горения разряда при различных величинах силы тока разрядного контура. При поддержании горения разряда от 5,0 до 20,0 секунд в дуговом разряде выделяется до 125,0 кДж энергии. Видно, что количество

выделившейся энергии (при неизменной силе тока) практически линейно зависит от продолжительности горения дугового разряда. Согласно известным данным о поле распределения температур при горении дугового разряда постоянного тока между графитовыми электродами [231] (что видно на вставке рис.3.2.б), а также диаграмме состояний «вольфрам – углерод», можно утверждать, что в рассматриваемой системе должны формироваться кристаллические фазы системы «вольфрам – углерод». Температура в разрядном промежутке между графитовыми электродами при силе тока 200 А может находиться в диапазоне от 2000 К до 10 000 К, убывая от геометрического центра круговой поверхности дна катода вдоль радиуса. По кадрам фотограммы процесса горения разряда, снятой в инфракрасном диапазоне (рис. 3.2в), видно, что катодное пятно может составлять примерно до 22-25 мм, что согласуется с учетом возможных погрешностей с известными данными [231].

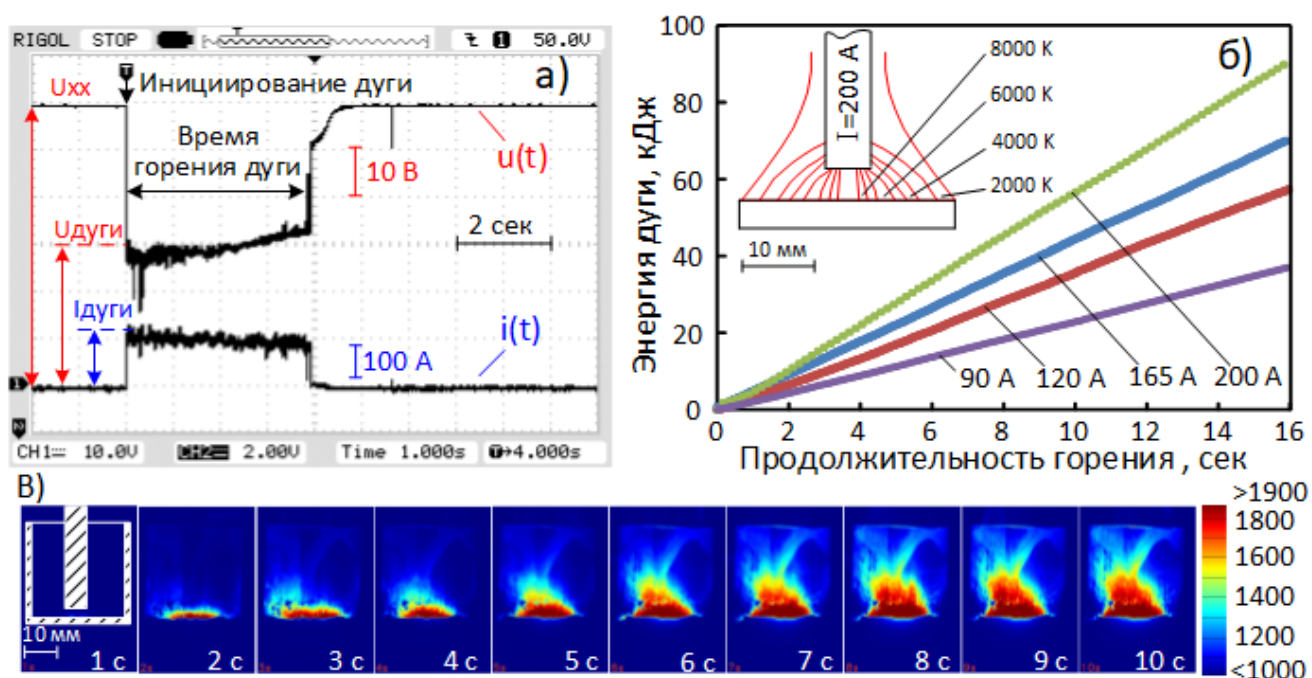


Рисунок 3.2 - Типичные осциллограммы тока и напряжения (а), экспериментальные зависимости энергии дугового разряда от продолжительности горения разряда и известное поле распределения температур (б), термограммы процесса горения дугового разряда на интервале от 1 до 10 секунд (при токе разрядного контура 200 А) (в).

На рисунке 3.3а видно, что масса катода при продолжительности горения разряда до 10-12 секунд практически не меняется; катод незначительно теряет массу при продолжительности горения разряда более 15 секунд. Этот результат представляется естественным, т.к. температура внешней стенки катода достигала в данной серии экспериментов до $\sim 730\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ при продолжительности поддержания дуги 15-20 секунд (рис.3.3б). При таких температурах катод незначительно расходуется в процессе окисления его поверхности.

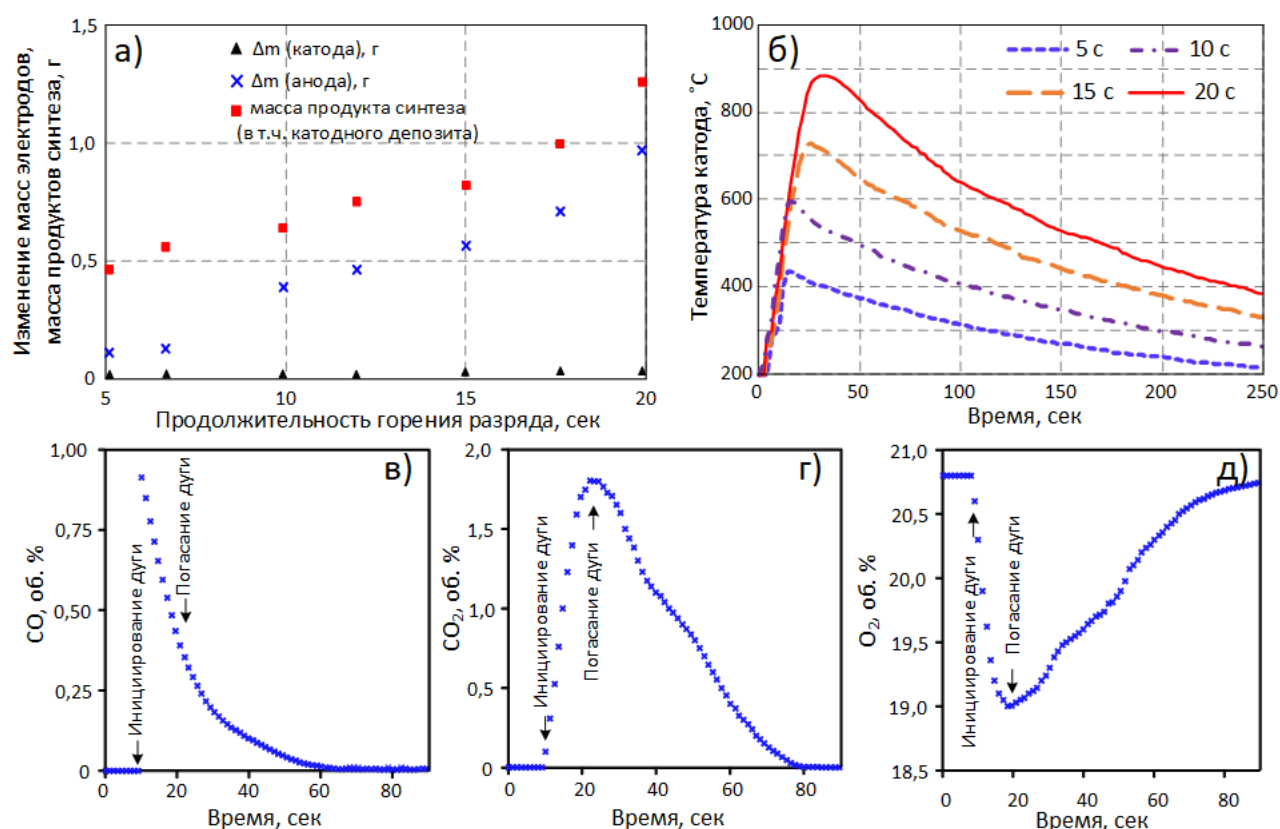


Рисунок 3.3 - Потери масс анода и катода, а также массы получаемых продуктов синтеза как функции продолжительности поддержания дугового разряда (а), температура внешней стенки катода во времени в зависимости от продолжительности поддержания дугового разряда (б), изменение концентрации газов CO (в), CO₂ (г), и O₂ (д) непосредственно над электродами.

Потеря массы анода увеличивается с ростом продолжительности поддержания горения дугового разряда, и достигает величины $\sim 1,0$ г при наибольшем времени воздействия дуги. Масса продукта синтеза, вместе с массой образующегося катодного депозита, аналогично, растет, достигая величины до

~1,25 г. Соответственно, очевидно, что с учетом массы загрузки исходных реагентов в рассматриваемой серии экспериментов (до 2 г), часть массы расходуется на образование газовой среды. В ходе анализа концентраций компонентов газовой среды непосредственно над электродами (в открытой воздушной среде) было установлено образование в ходе реакции газов CO и CO₂, с концентрациями до ~1,0 об.% CO, и до ~2,5-3,0 об.% CO₂ в зависимости от режима работы разрядного контура (при текущей схеме подключения щупа газового анализатора: в металлическом зонтике, расположенном над электродами разрядного контура). Видно (рис.3.3 в-г), что газ CO образуется практически мгновенно (относительно представленной временной шкалы) в момент инициирования дугового разряда, а концентрация газа CO₂ нарастает в процессе горения разряда и снижается после погасания дуги. Концентрация кислорода (рис. 3.3д), наоборот, плавно снижается в процессе горения разряда и возрастает до «нормальной атмосферной» после в течение 1,5-2,0 минут после погасания разряда. Непосредственно в данной серии экспериментов использовался зонтик с газовым заборником, расположенный над катодом; по этой причине вместе с генерируемыми газами в газовый тракт анализатора попадает атмосферный воздух. В этой связи полученные данные газового анализатора следует считать качественными.

На рисунках 3.4.-3.8. представлены типичные картины рентгеновской дифракции полученных материалов и зависимости фазового состава от изменяемых параметров. На рисунке 3.4 представлены результаты исследования влияния высоты стенки катода на фазовый состав продукта синтеза. Высота стенок катода изменялась от 5 мм до 50 мм. Можно выделить два типа картин рентгеновской дифракции. Картина дифракции, с пометкой «зона 1» типична для экспериментов, в которых происходило активное окисление продуктов синтеза кислородом воздуха. В результате окислительных процессов, в продукте значительно содержание оксида вольфрама WO₃. Для всех подобных продуктов характерно содержание 5 кристаллических фаз: графит gC, кубический вольфрам W, гексагональные карбиды вольфрама WC и W₂C, моноклинный оксид вольфрама

WO_3 . Фазе WO_3 принадлежат интенсивные дифракционные максимумы на $2\theta \sim 22.9^\circ, 23.5^\circ, 24.3^\circ$ и множество других малоинтенсивных максимумов. Фазе графита gC соответствует интенсивный максимум на $\sim 26.1^\circ$ и несколько следов. Фазе вольфрама соответствуют максимумы на $2\theta \sim 40.3^\circ, 58.3^\circ, 73.2^\circ$. Фазы WC и W_2C характеризуются отражениями на $2\theta \sim 31.5^\circ, 35.6^\circ, 48.3^\circ$ и $2\theta \sim 34.5^\circ, 38.1^\circ, 39.6^\circ$ соответственно. Синтезируемым фазам карбида вольфрама в пределах базы структурных данных PDF4+ соответствуют эталоны №00-025-1047 и ICDD №00-035-0776. Такой фазовый состав соответствует известным представлениям об электродуговых процессах в присутствии вольфрама и углерода. Наличие фазы кубического вольфрама может быть следствием неполной переработки исходных материалов в электродуговой плазме; а графита – как его кристаллизацией из исходных материалов так и ввиду попадания в продукт эродированного углерода в ходе эрозии анода [99]. Формирование фаз карбидов вольфрама WC и W_2C представляется нормальным явлением ввиду известного диапазона достигаемых температур, сведений об известной диаграмме состояний системы «вольфрам – углерод», ранее опубликованных работ по электродуговому синтезу карбидов вольфрама [227-230].

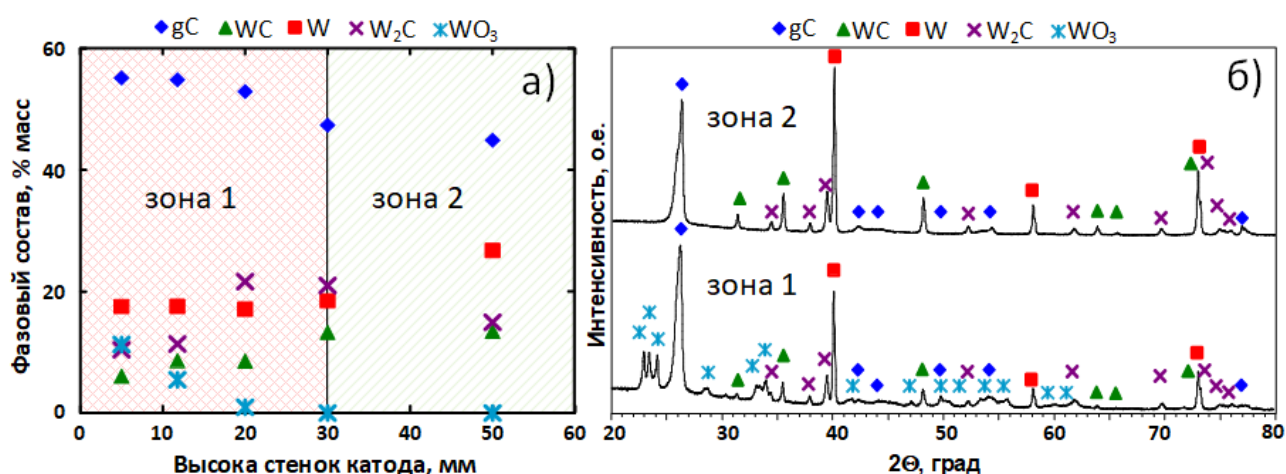


Рисунок 3.4 - Содержание кристаллических фаз в продукте синтеза в системе «вольфрам – углерод» в зависимости от высоты стенок катода в серии экспериментов (а) и типичные картины рентгеновской дифракции (б).

При высоте стенки катода не меньше 30 мм в продукте синтеза отсутствует фаза оксида вольфрама WO_3 , как и другие оксидные фазы. Типичная картина

рентгеновской дифракции («зона») представлена на рисунке 3.4. На ней идентифицируются фазы графита gC, кубического вольфрама W, гексагональных карбидов вольфрама WC и W₂C. Образование оксида вольфрама невозможно в рассматриваемой системе при высоте стенок катода не менее 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.

Важным отличием фазового состава продуктов синтеза, полученных при высоте стенок катода более 30 мм – это увеличение доли фазы кубического вольфрама при снижении содержания остальных фаз. Это явление можно объяснить тем, что при инициировании и горении разряда часть исходных прекурсоров раздувается потоком образовавшихся газов, и при недостаточной высоте стенок, часть исходных материалов выдуваются из реакционной зоны. Исходные прекурсоры были обнаружены вблизи катода после процесса синтеза при использовании катодов недостаточной высоты. Соответственно, при сохранении основной массы исходных реагентов, очевидно, в системе больше исходного вольфрама, и потому его доля больше и в продуктах синтеза. Путем изменения высоты катода подобрана его минимальная высота равная 30 мм для обеспечения эффекта экранирования реакционного объема от кислорода воздуха и подавления этим путем оксидообразования.

В следующей серии экспериментов изменялось массовое отношение W:C в диапазоне от 1:10 до 5:1. При этом сила тока поддерживались 200 А (максимальная на имеющемся оборудовании) катод использовался с высотой стенок 30 мм и внутренним диаметром 22 мм. Задачей этой серии экспериментов было определение состава исходной смеси, обеспечивающей полную переработку исходного вольфрама в его карбиды. Результаты представлены на рисунке 3.5. В типичных продуктах синтеза идентифицируются графит gC, кубический вольфрам W, гексагональные карбиды вольфрама WC и W₂C. В зависимостях фазового состава можно выделить также 2 зоны на оси абсцисс. В первой зоне в продукте

синтеза доля кубической фазы вольфрама мала (единицы процентов), но ее наличие во всех образцах не вызывает сомнений ввиду наличия на всех картинах дифракции следов максимумов на $2\theta \sim 40.3^\circ$ - основного для фазы кубического вольфрама. При этом с увеличением доли вольфрама в исходной смеси в «зоне 1» растет содержание в продукте фаз карбидов вольфрама, причем в большей степени за счет фазы W_2C . Для зоны 2 характерен значительный рост доли кубической фазы вольфрама и снижения содержания всех остальных фаз. Вероятно, в исходной смеси доля вольфрама слишком высока (при отношении W:C равном 1:1 и более) для переработки его основной массы при применяемых параметрах синтеза. Очевидно, что изменением доли вольфрама в исходной смеси при заданных параметрах эксперимента не снизить до нуля содержания фазы кубического вольфрама с одновременным повышением выхода фаз карбида вольфрама.

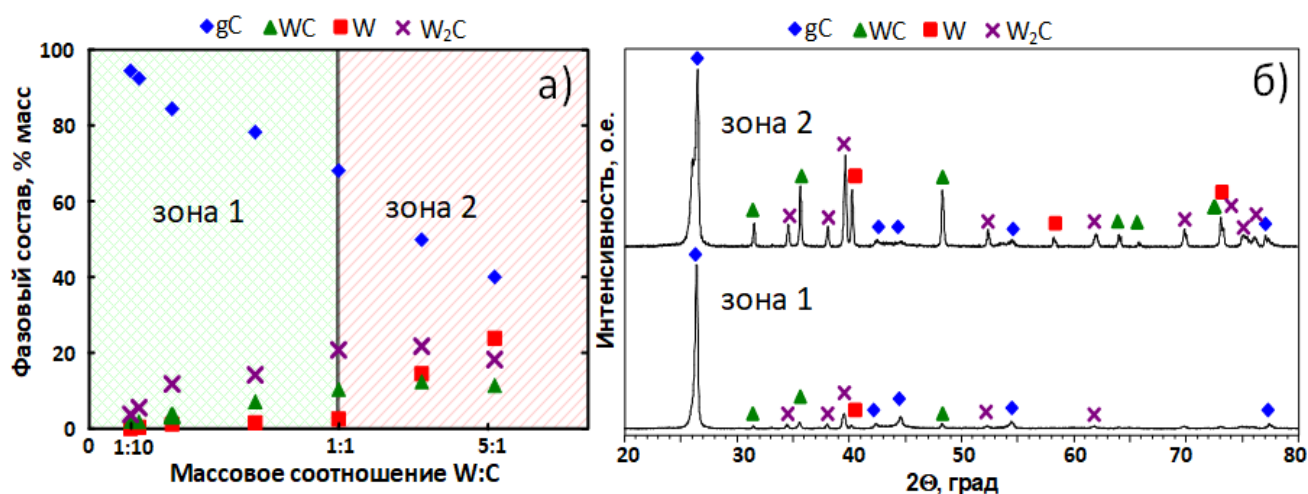


Рисунок 3.5 - Содержание кристаллических фаз в продукте синтеза в системе «вольфрам – углерод» в зависимости от массового соотношения W:C в серии экспериментов (а) и типичные картины рентгеновской дифракции (б).

Вероятно, снизить содержание в продукте синтеза исходных материалов можно путем увеличения времени нахождения исходных материалов в условиях высоких температур. Такого эффекта можно достичь при увеличении продолжительности горения дугового разряда. На рисунке 3.6. представлены результаты серии экспериментов, в которой время горения разряда поддерживалось от 5 до 20 секунд. При этом ток в разрядном контуре

поддерживался на уровне 165 А, массовое соотношение W:C в исходной смеси составляло 5:1; использовался катод с высотой стенок 30 мм, внутренним диаметром 22 мм. В целях повышения содержания фаз карбида вольфрама из продукта синтеза механически удалялся катодных депозит, преимущественно состоящий из эродированного графита. В рассматриваемой серии экспериментов содержание графита, исходного вольфрама и карбида вольфрама W_2C снижается с ростом продолжительности процесса синтеза. При этом доля фазы WC растет практически линейно на всем исследуемом интервале. В данной серии экспериментов энергия дугового разряда достигала 132 кДж, что является практически пределом (используемой в данной серии экспериментов конфигурации разрядного контура) ввиду нагрева внешней поверхности катода до температуры порядка 800-1000 °С, что приводит к повреждению контактных элементов и повышенному износу катодов. **Данная серия экспериментов показала с одной стороны возможность повышения выхода фазы карбида вольфрама с увеличением продолжительности процесса синтеза, с другой – показала невозможность полной переработки исходного вольфрама при применяемых параметрах разрядного контура.**

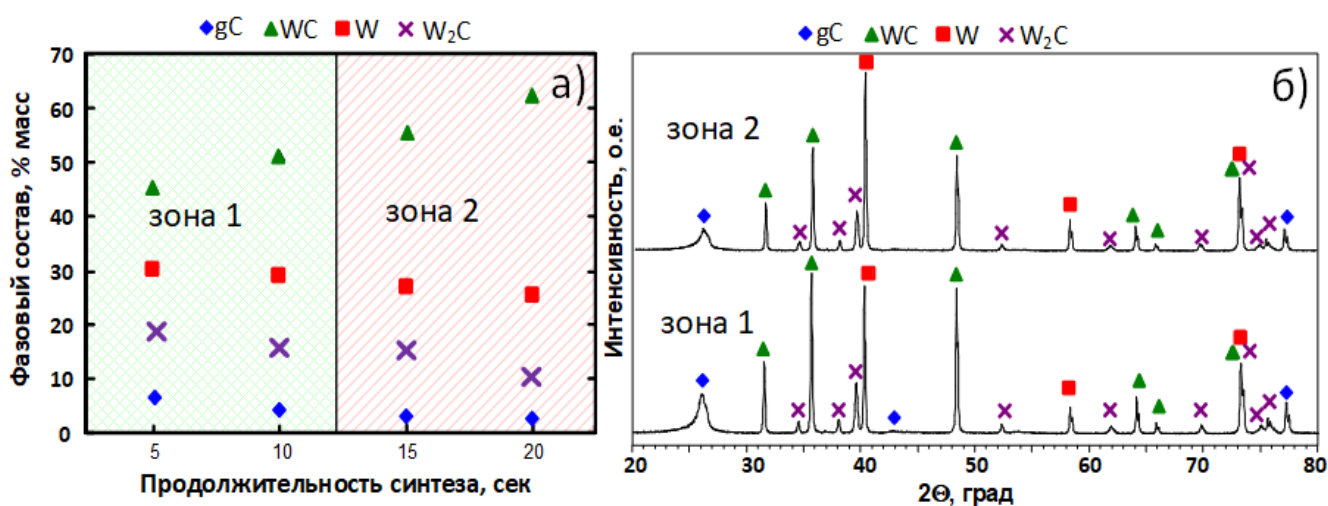


Рисунок 3.6 - Содержание кристаллических фаз в продукте синтеза в системе «вольфрам – углерод» в зависимости от продолжительности поддержания дугового разряда в серии экспериментов (а) и типичные картины рентгеновской дифракции (б).

В ходе поиска подходящих параметров процесса синтеза также проведена серия экспериментов, в которой изменялась сила тока разрядного контура. Ток изменялся от 90 А до 200 А при продолжительности поддержания дугового разряда 11 сек. Соотношение масс вольфрама и углерода в исходной смеси W:C составило 4:1; высота стенок катода 30 мм, диаметр 22 мм). Видно, что с ростом силы тока увеличивается содержание фазы WC, снижается содержание исходного вольфрама. При этом возрастает содержание графита ввиду роста массы эрозии графита анода. Рассматриваемая серия экспериментов показала возможность повышения выхода фазы WC в продукте, получаемом при наибольшей силе тока из допустимых на имеющемся оборудовании. В тоже время видно, что в рамках проведенной серии экспериментов не удастся избавиться от исходного вольфрама в продукте синтеза. Для решения этой задачи требуется повышение плотности энергии и температуры процесса синтеза при сохранении относительно невысокой температуры катода.

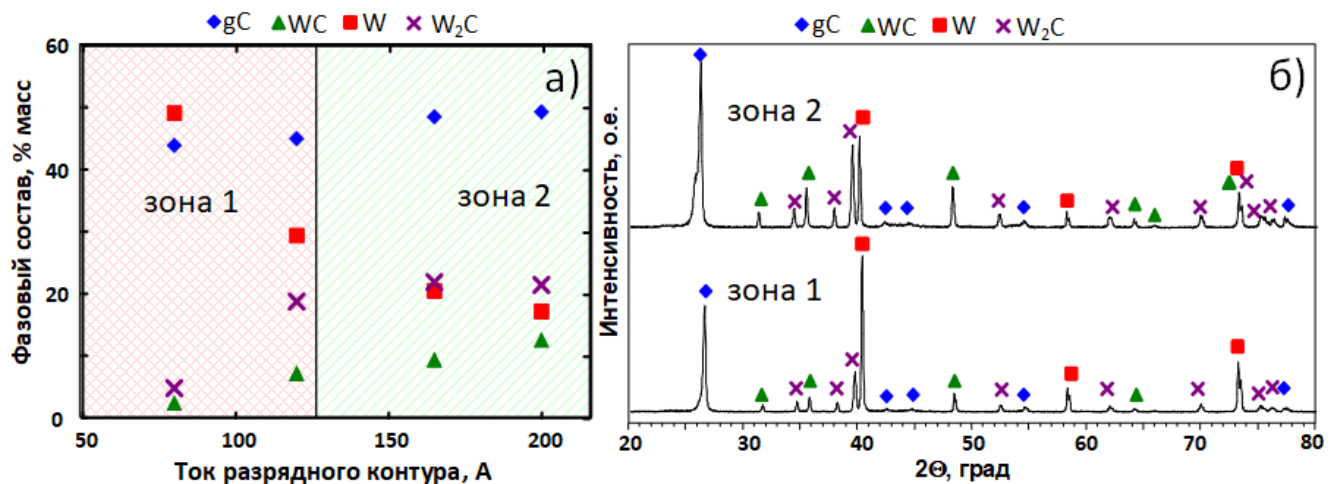


Рисунок 3.7 - Содержание кристаллических фаз в продукте синтеза в системе «вольфрам – углерод» в зависимости от тока разрядного контура в серии экспериментов (а) и типичные картины рентгеновской дифракции (б).

Задача повышения плотности потока энергии реализована в серии экспериментов путем уменьшения диаметра катода. На рисунке 3.8. представлены результаты серии экспериментов при изменении внутреннего диаметра полости катода от 12 мм до 30 мм (при токе 200 А, высоте стенок катода 30 мм, при отношении W:C равном 4:1, длительности поддержания разряда 11 сек.). Видно,

что в типичном продукте синтеза при его параметрах в «зоне 2» содержится, как и ранее, 4 кристаллические фазы: графит gC, кубический вольфрам W, гексагональные карбиды вольфрама WC и W₂C. Однако, при снижении диаметра полости катода до 16 мм и менее содержание кубической фазы вольфрама в продукте синтеза равно нулю.

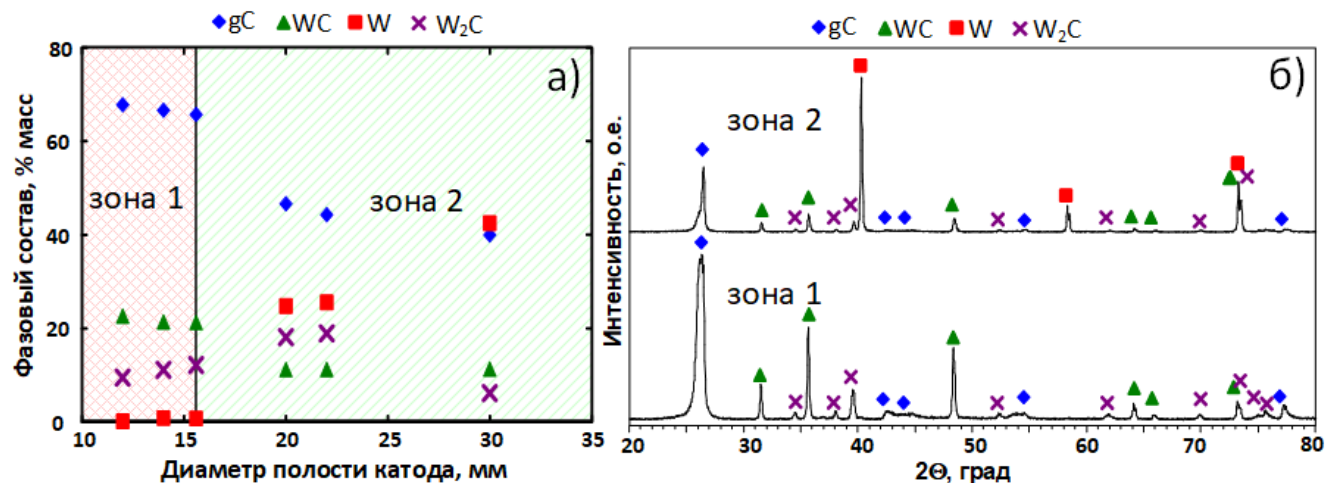


Рисунок 3.8 - Содержание кристаллических фаз в продукте синтеза в системе «вольфрам – углерод» в зависимости от диаметра катода в серии экспериментов (а) и типичные картины рентгеновской дифракции (б).

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, в продуктах синтеза можно выделить 4 основных типа объектов. Объекты 1 представлены кристаллическими объектами, которые согласно снимкам в режиме фазового контраста (COMPO), обладают наибольшей плотностью, и в этих объектах из рассматриваемых наибольшее содержание вольфрама (рис. 3.9 а-в). Объекты 2 - это также плотные объекты, с размерами от долей мкм до сотен – десятков нанометров, которые погружены в углеродную матрицу (3), (рис. 3.9 а-в). Согласно данным энергодисперсионного анализа в местах скопления объектов 1, 2 преимущественно идентифицируется вольфрам и углерод с незначительными примесями кислорода. Наличие кислорода в небольших количествах (порядка 1-2%) может быть связано с адсорбированным воздухом, поверхностным окислением при хранении и транспортировке образцов. В объектах, где согласно данным рентгеновской дифрактометрии идентифицируется в составе полученных порошковых продуктов

оксид вольфрама, встречаются частицы типа 4 (рис. 3.9. г-е), обычно агломерированные в большие (порядка сотен мкм) скопления. В местах скопления таких частиц образец состоит из вольфрама, углерода и кислорода, причем соотношение масс вольфрама и кислорода W/O составляет $\sim 3,78$, что близко к стехиометрии оксида вольфрама WO_3 . Таким образом, можно выделить в составе продуктов синтеза микронную и субмикронную фракции, двух типов: оксидную и карбидную.

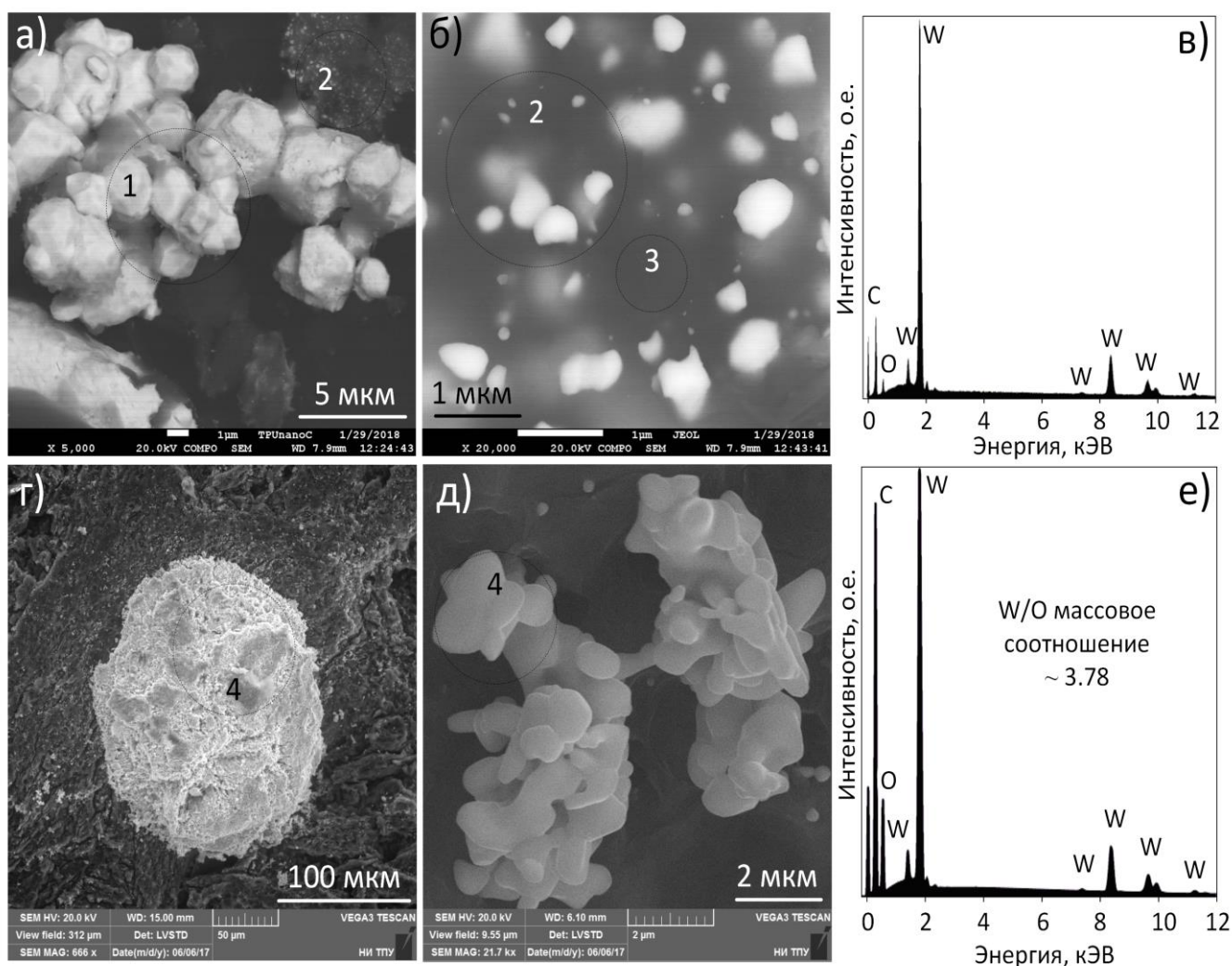


Рисунок 3.9 - Морфология частиц продуктов электродугового синтеза и соответствующие энергодисперсионные спектры: полученных в условиях достижения эффекта самоэкранирования плазмы газообразными CO и CO₂ и подавлением оксидообразования (а, б, в); полученные в составе продуктов, содержащих значительное количество оксидов вольфрама (г, д, е).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии представлены на рисунке 3.10. На рисунках 3.10 (а, б) представлены результаты сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) в режимах светлопольного и темнопольного изображений. Согласно полученным данным в продукте синтеза можно выделить скопления частиц с размерами как порядка 100 нм, так и значительно меньшими. В скоплениях частиц идентифицируется вольфрам, как это видно на карте распределения этого элемента (рис.3.10в).

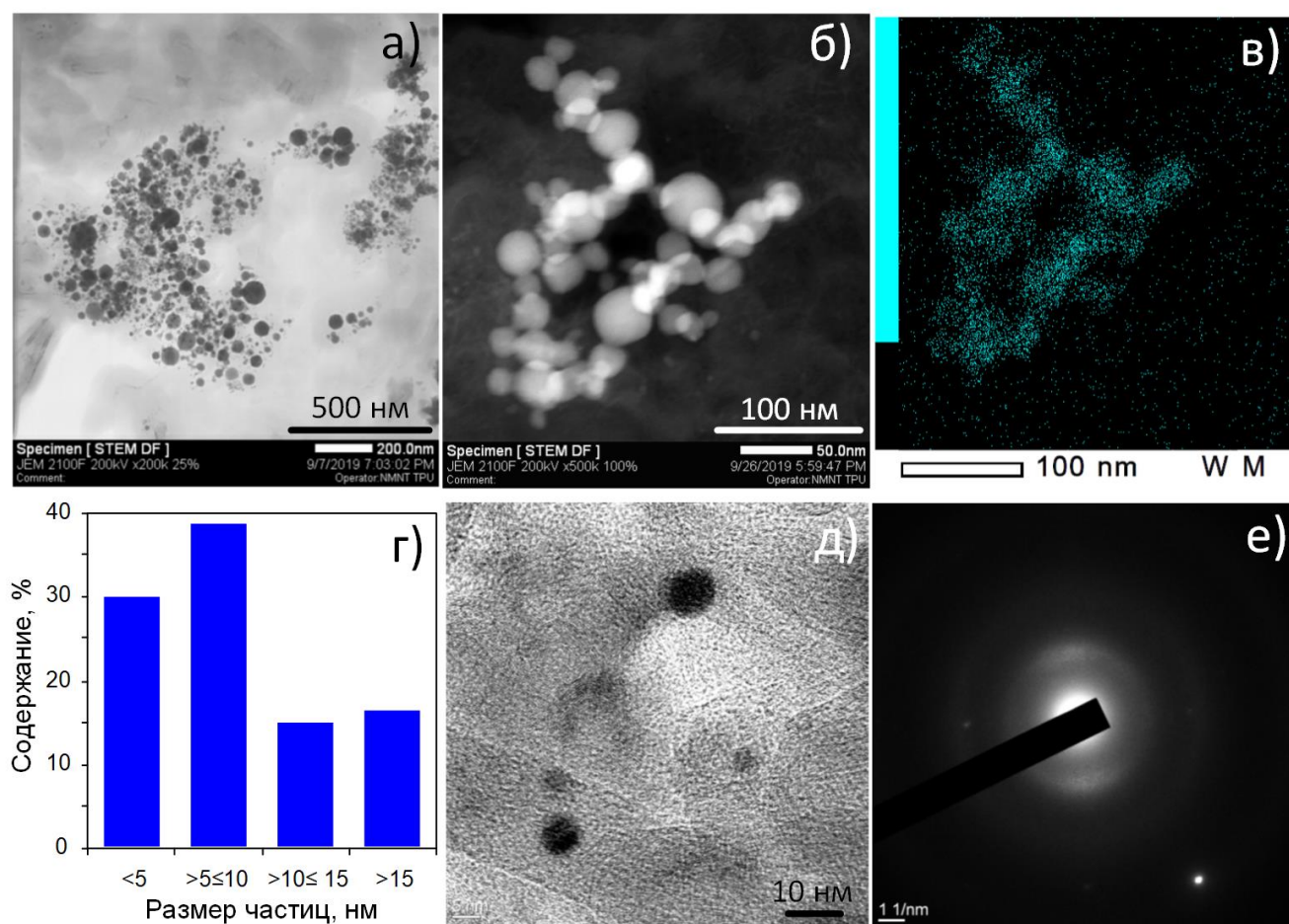


Рисунок 3.10 - Обзорный светлопольный снимок скопления, снятый в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (а), обзорный темнопольный снимок скопления частиц, снятый в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (б), соответствующая карта распределения вольфрама (в), распределение частиц по размерам (г), типичный ТЕМ-снимок наноразмерных частиц в продукте синтеза (д), и соответствующая ему картина дифракции электронов (е).

Согласно построенному по нескольким подобным снимкам распределение частиц по размерам, в пробе, анализируемой методом просвечивающей электронной микроскопии значительно (до 65-68 %) содержание частиц с размерами до 10 нм. Эти частички находятся в углеродной матрице, в которой идентифицируются характерные для углеродных графитоподобных материалов межплоскостные расстояния $\sim 3,5 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$.

В теле округлых наноразмерных частиц в режиме прямого разрешения можно идентифицировать межплоскостные расстояния $d \approx 2,6 \text{ \AA}$, $d \approx 2,2 \text{ \AA}$, что в пределах возможных погрешностей соответствует структуре фаз карбида вольфрама. Согласно результатам расшифровки электронограммы (рис.3.10е) можно идентифицировать отражения характерных для графитоподобных материалов семейств плоскостей с $d \approx 3,6 \text{ \AA}$, $d \approx 2,1 \text{ \AA}$, которым соответствуют кольцевые рефлексы. Единичные максимумы на картине дифракции могут соответствовать структуре карбидов вольфрама WC ($d \approx 2,4 \text{ \AA}$, $d \approx 1,3 \text{ \AA}$) с учетом относительно невысокой точности определения межплоскостных расстояний методом просвечивающей электронной микроскопии, возможными дефектами и неточным соответствием исследуемых структур эталонным.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения идентифицированы отдельные наноразмерные частички типичных основных продуктов синтеза. На рисунке 3.11а представлен светопольный снимок частиц округлой формы погруженных в углеродную матрицу частичек с размерами в пределах до 10-15 нм. Согласно типичной SAED (рис. 3.11б), снятой с отдельных частичек в их структуре просматривается межплоскостные расстояния $\sim 2,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 1,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$, по снимкам в режиме прямого разрешения в частичках просматривается межплоскостные расстояния $\sim 2,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Такой набор межплоскостных расстояний может соответствовать гексагональной фазе карбида вольфрама WC. В структуре углеродной матрицы просматриваются межплоскостные расстояния с размером $\sim 3,76 \pm 0,05 \text{ \AA}$, что примерно на 0,2-0,3 $\text{\AA}$ больше типичного межплоскостного расстояния углеродных графитоподобных фаз. Увеличение межплоскостных расстояний от типичных графитоподобных

может быть связано с «2D» структурой материала. Подобные результаты в виде измеренных межплоскостных расстояний до $\sim 3,8$ Å получены авторами некоторых работ (например, [232]), в которых прослеживается тенденция к увеличению межплоскостных расстояний относительно типичных графитовых идентификации «2D» структуры углеродной фазы. На рисунках 3.11 г, д, е представлены данные о частичках, соответствующих фазе W_2C .

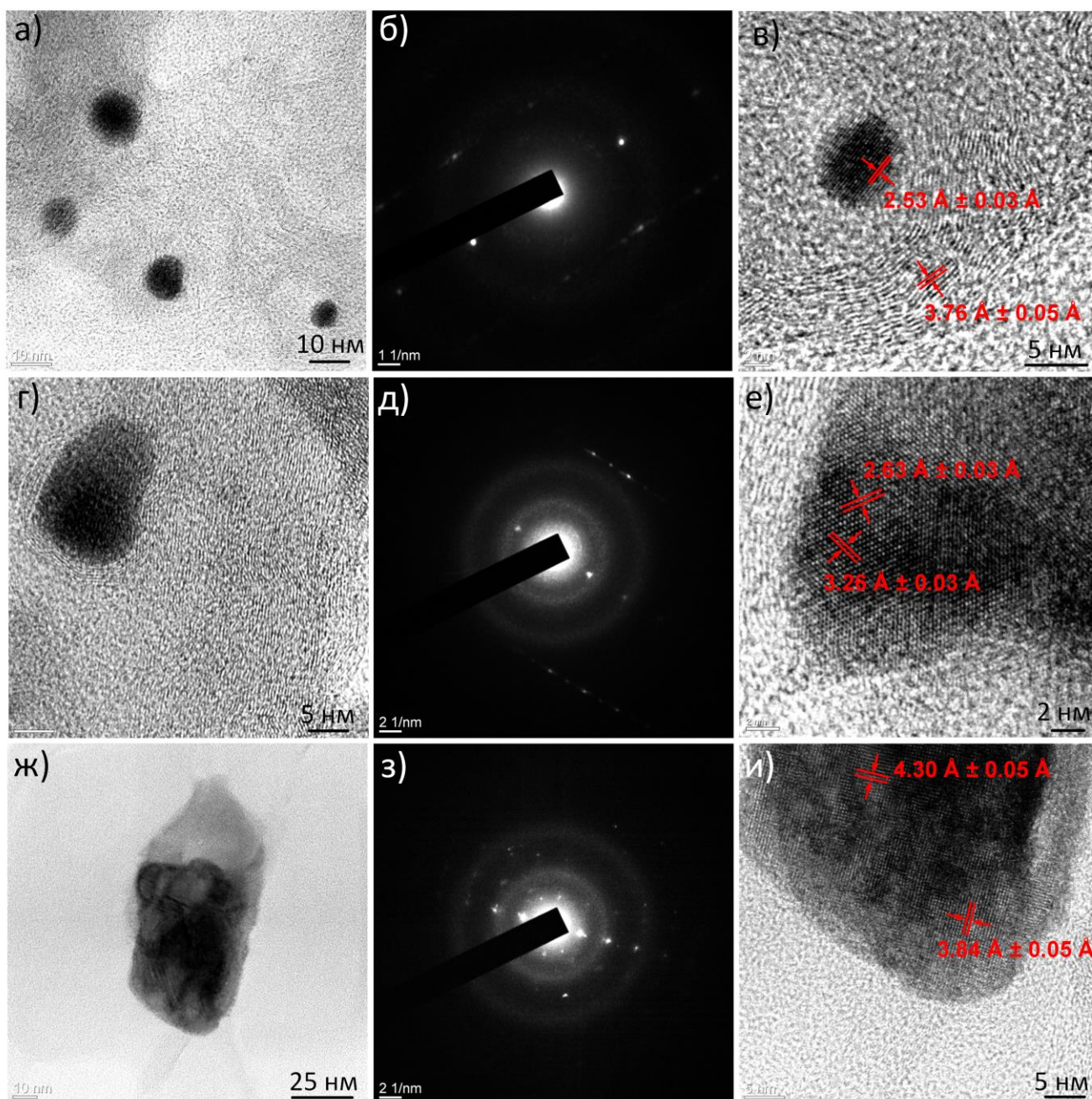


Рисунок 3.11 - Результаты просвечивающей электронной микроскопии в виде снимков в режиме прямого разрешения и соответствующих картин электронной дифракции: а, б, в – частицы WC; г, д, е – частицы W_2C ; ж, з, и – WO_3 .

Данные объекты внешне похожи на частички фазы WC, однако их структура отличается. По типичной SAED видны отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям $\sim 2,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 2,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 1,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 1,06 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что с учетом возможных погрешностей, возможных искажений решетки соответствует структуре карбида вольфрама W_2C . На снимке в режиме прямого разрешения идентифицируется два семейства плоскостей $\sim 3,26 \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $\sim 2,63 \pm 0,03 \text{ \AA}$, что также соответствует структуре W_2C .

На рисунке 3.11 ж, з, и представлены сведения об еще одном типе частиц, с размерами порядка десятков нанометров, неправильной формы, которые в отличие от предыдущих частиц не погружены в углеродную матрицу. Такие частички идентифицированы в образцах, в которых присутствует оксид вольфрама. Согласно данным SAED, в структуре частиц можно идентифицировать межплоскостные расстояния $\sim 3,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 3,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 2,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 1,89 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 1,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\sim 1,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$; а в режиме прямого разрешения можно выделить межплоскостные расстояния $\sim 4,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$ и $\sim 3,84 \pm 0,05 \text{ \AA}$, которые могут соответствовать с учетом возможных погрешностей структуре WO_3 .

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии можно утверждать о возможности получения наноразмерных частиц карбида вольфрама разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом. Формирование этих частиц, вероятно, возможно в результате конденсации из пара вольфрама и углерода. Похожие результаты и механизмы роста наноразмерных частиц карбида вольфрама описаны в работе [227], которую можно считать прямым аналогом разрабатываемого метода, отличающегося режимами работы разрядного контура, формой электродов и атмосферой реактора. В работе – аналоге в атмосфере гелия поджигался дуговой разряд постоянного тока между графитовыми анодом и катодом, причем в катоде имеется полость, заполняемая порошком, содержащим вольфрам и углерод. Продукты синтеза отличаются по содержанию кристаллических фаз, по морфологии частиц и их дисперсности в зависимости от места сбора порошка (на различных поверхностях электродов, с корпуса камеры). Сравнивая полученные результаты с полученными ранее (например, [227]) можно

с уверенностью говорить о возможности получения наноразмерных частиц карбида вольфрама разрабатываемым методом. Значительная ценность таких объектов заключается в возможности их применения при создании катализаторов для получения водорода из воды. Однако, очевидно, что в получаемых материалах массовая доля наноразмерной фракции невысока, и для возможного применения предстоит решить задачу разделения продуктов синтеза для выделения наноразмерной фракции. Несмотря на выделение наноразмерной компоненты при приготовлении пробы для просвечивающей электронной микроскопии при ультразвуковом воздействии на порошковые продукты синтеза в спиртовой суспензии, остается открытым вопрос выделения значительной массы этих частиц из продукта синтеза.

3.1.3. Получение материалов на основе карбидов вольфрама воздействием плазмы атмосферного дугового разряда постоянного тока на смеси оксида вольфрама и углерода.

Представленные выше результаты экспериментальных исследований позволяют считать возможным получение микронных, субмикронных и наноразмерных порошков кристаллических фаз карбида вольфрама безвакуумным электродуговым методом с применением эффекта самоэкранирования реакционного объекта от кислорода воздуха газообразными оксидами углерода при использовании специальной конструкции электродов. Важным этапом развития разрабатываемого метода следует считать исследование возможности использования в качестве исходных реагентов более дешевого сырья, чем порошок кубической фазы вольфрама. Возможным исходным сырьем может быть порошок оксида вольфрама WO_3 , являющийся продуктом переработки вольфрамовых концентратов руды.

Для проведения серии экспериментов было подготовлено два типа исходных смесей: в первом типе использовался коммерческий порошок оксида вольфрама WO_3 (с чистотой не менее 99.9 %, поставщик «Редкий металл», РФ), а также оксид вольфрама, образующийся при сгорании продуктов синтеза, получение которых описано в настоящей работе в разделе 3.1.2. В обоих случаях соотношение масс

оксида вольфрама WO_3 к углероду составило 3:1. Соотношение масс исходных реагентов выбрано с точки зрения обеспечения максимального содержания оксида вольфрама в исходной смеси при сохранении ее электропроводности на уровне, достаточном для инициирования дугового разряда в рассматриваемой системе. В каждом эксперименте в полость катода загружалось 0,5 г исходной смеси. Катод использовался с внутренним диаметром 20 мм, высотой стенок 30 мм. Дуговой разряд поддерживался при силе тока 165 А в течение заданного времени, до достижения заданного количества подведенной энергии. Синтезированные продукты собирались со стенок катода и отдельно собирались продукты со дна тигля-катода.

Полученные ранее порошки, содержащие карбиды вольфрама WC и W_2C сжигались в атмосферной печи марки ЭКСП 10 при температуре 900 °С в течение 30 минут. Смесь нескольких порошков предварительно анализировалась методом дифференциального термического анализа (Netzsch STA 449) в диапазоне от комнатной температуры до 1000 °С.

Синтезированные порошки анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBU с EDS приставкой Oxford Instruments), просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 2100F).

На рисунке 3.12. представлены результаты дифференциального термического анализа порошков, содержащих графит и фазы карбида вольфрама WC и W_2C . По данным термогравиметрии (ТГ-кривая) масса образца не изменяется до температуры ~550 °С, после чего образец набирает массу до температуры ~710 °С, и затем наблюдается снижение массы до температуры ~920 °С. ДТГ-кривая показывает, что экстремум функции, соответствующей процессу набора массы соответствует температуре ~620 °С, а снижению массы ~810 °С. Этим же температурам соответствуют максимумы двух экзотермических эффектов на ДСК-кривой. При этом в ходе экзотермического эффекта, сопровождающегося снижением массы, происходит выделение ионов с массой 44 а.е.м. (а также 12 а.е.м., 43 а.е.м., 45 а.е.м., 46 а.е.м.). Таким образом, можно идентифицировать

первый экзотермический эффект с набором массы как горение вольфрама и карбидов вольфрама, а экзотермический эффект со снижением массы как горение углеродных фаз в составе порошков с выделением углекислого газа. По результатам дифференциального термического анализа была выбрана температура сжигания имеющихся порошков, которая составила 900 °С. В результате процесса был получен порошок желто-зеленого цвета, состоящий из моноклинной фазы оксида вольфрама WO_3 . Оксид вольфрама смешивался, как указано выше, с рентгеноаморфным углеродом, в результате получена исходная смесь для электродугового синтеза карбида вольфрама в электродуговой плазме.

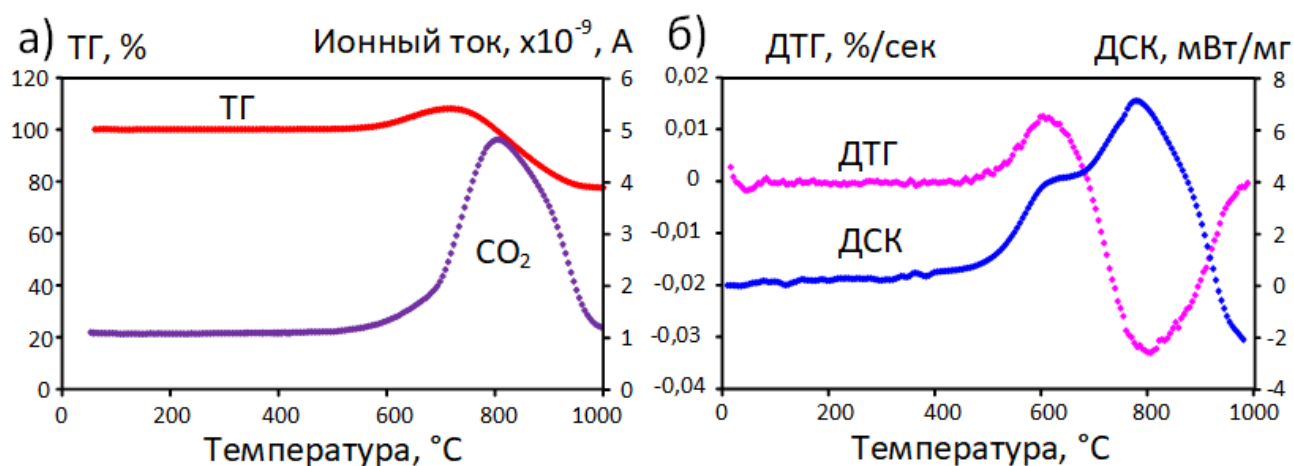


Рисунок 3.12 - Результаты дифференциально термического анализа, совмещенного с газовой хроматографией: а) ТГ-кривая и кривая изменения ионного тока (масса 44 а.е.); б) ДТГ и ДСК-кривые.

На рисунке 3.13 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии порошков, полученных разрабатываемым методом с использованием в качестве исходного материала смеси оксида вольфрама и сажи (рентгеноаморфного углерода). На картине дифракции 1 видно, что исходный оксид вольфрама представляет собой моноклинную фазу WO_3 . Близким эталоном в пределах возможных погрешностей является фаза оксида вольфрама WO_3 , зарегистрированная в международном центре дифракционных данных (ICDD) под номером 01-089-4476. Такая картина рентгеновской дифракции характерна как для коммерческого оксида вольфрама, так и полученного самостоятельно путем

сжигания материалов, процесс синтеза которых описан выше в настоящей работе. В типичном продукте синтеза, как это видно на дифрактограмме 2, присутствует помимо фазы оксида вольфрама также гексагональные фазы карбида вольфрама WC и W_2C . Данные фазы в пределах возможных погрешностей идентичны полученным ранее разрабатываемым методом при использовании порошка кубической фазы вольфрама в качестве исходного реагента. Возможность их получения обоснована также ранее.

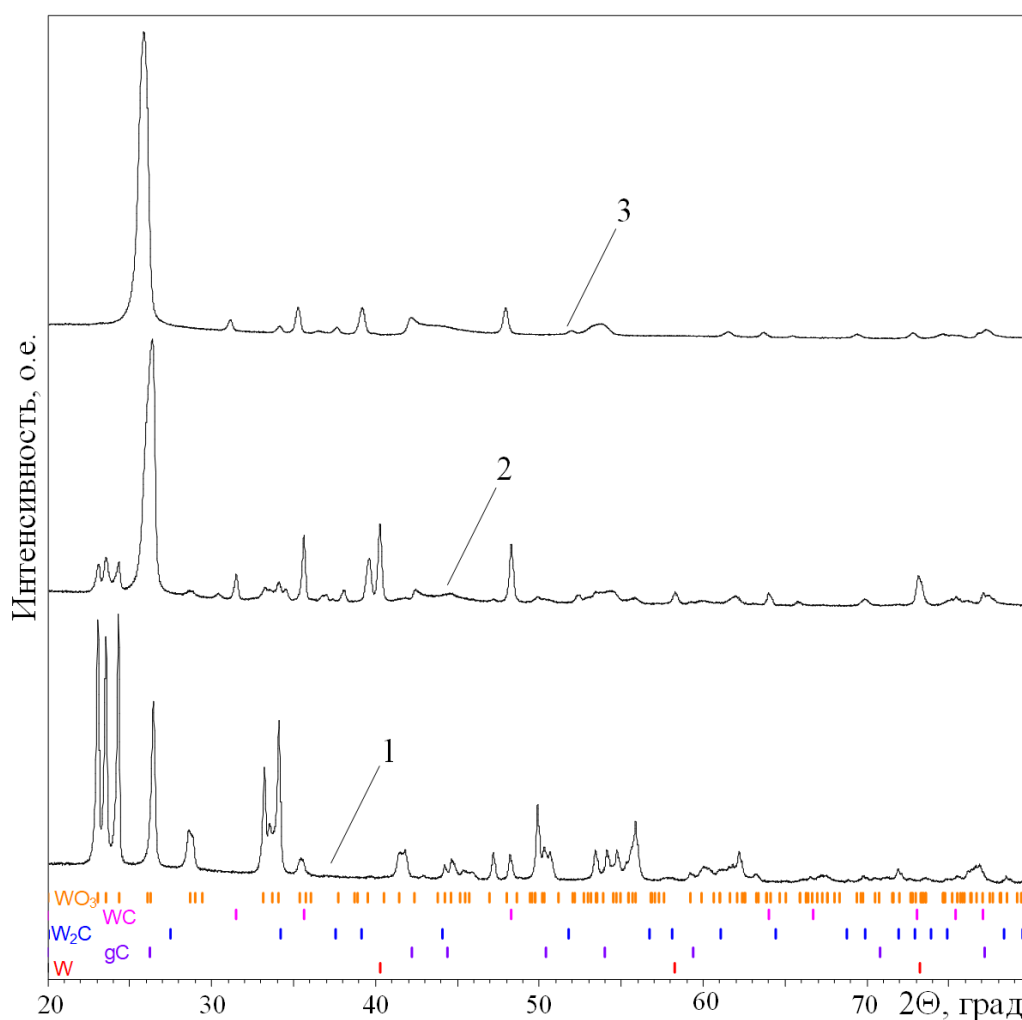


Рисунок 3.13 - Результаты рентгеновской дифрактометрии: 1 – порошка оксида вольфрама WO_3 ; 2 – типичного продукта электродугового синтеза; 3 – продукта, полученного при энергии дугового разряда не менее ~ 110 - 120 кДж и собранного со дна тигля – катода.

В продукте ожидаемо идентифицирована углеродная графитоподобная фаза, формирование которой также обосновано ранее кристаллизацией исходного

рентгеноаморфного углерода, а также электроэрозией графитового анода. Формирование кубической фазы вольфрама, очевидно по данным эксперимента, возможно. На диаграмме состояний обозначена область, соответствующая условиям образования фаз вольфрама, соответственно, теоретически также это возможно. Вероятно, в результате термического воздействия дугового разряда на исходный порошок образуются локальные области с повышенным содержанием вольфрама, которые в последствии являются центрами формирования кубической фазы вольфрама. Получение продукта синтеза, содержащего фазы карбида вольфрама и вольфрам в результате воздействия плазмы на смесь оксида вольфрама и углерода в фазе графита ранее уже описано некоторыми авторами, например, [233]. Таким образом, результаты качественного рентгенофазового анализа типичного продукта электродугового синтеза следует считать соответствующими теоретическим и экспериментальным ранее опубликованным работам.

Значительно отличается картина рентгеновской дифракции номер 3 на рисунке 3.13: в составе продукта синтеза идентифицируются лишь карбиды вольфрама WC W_2C , а также графит. Эта картина дифракции соответствует порошкам, полученным при энергии дугового разряда не менее $\sim 110-120$ кДж и собранным со дна тигля – катода. Соответственно, можно считать возможным полную (в пределах чувствительности применяемых методов анализа) переработку исходного вольфрама (или его оксида) в процессе синтеза фаз карбида вольфрама разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом при подведении достаточного количества энергии (не менее 220-240 кДж/г при использовании смеси, состоящей из 3 частей масс оксида вольфрама и 1 части масс углерода).

На рисунке 3.14 представлены зависимости массового содержания кристаллических фаз в составе продукта электродугового синтеза от энергии дугового разряда. В зависимости учтены результаты экспериментов как проводимых с использованием коммерческого оксида вольфрама, так и с использованием полученного самостоятельно исходного сырья. Видно, что на всем исследуемом интервале происходит снижение доли оксида вольфрама WO_3 вплоть

до нуля при количестве подведенной энергии не ниже 100 кДж – 110 кДж. Также на всем интервале происходит рост содержания графита, что может быть связано, как отмечалось ранее, с процессом эрозии графитового анода. Также наблюдается рост содержания фаз карбидов вольфрама WC и W_2C и вольфрама W. Отдельно следует отметить продукт синтеза, полученный при энергии дуги ~118 кДж и собранный со дна тигля – катода. Для этого материала характерно нулевое содержание фаз оксида вольфрама и вольфрама, в продукте синтеза присутствует только графит, а также две фазы карбида вольфрама WC и W_2C .

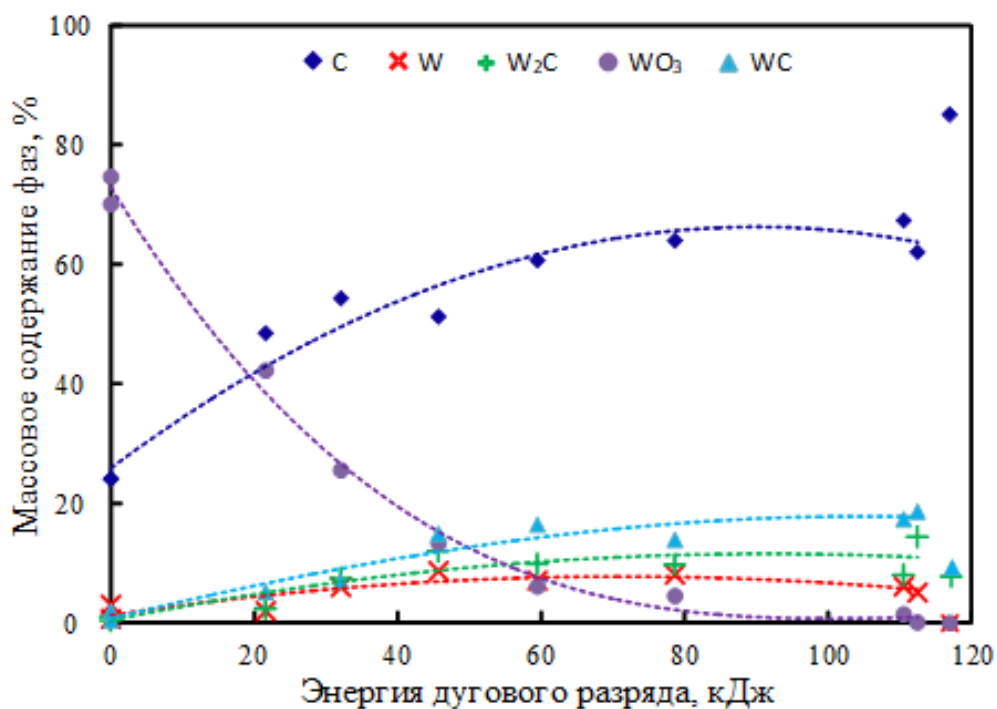


Рисунок 3.14 - Содержание кристаллических фаз в продуктах электродугового синтеза в зависимости от количества подведенной энергии

Для материалов, полученных при энергии дугового разряда 115-120 кДж проведена растровая электронная микроскопия (рис. 3.15). В составе материала, собранного со дна полости катода можно идентифицировать два морфологических типа частиц карбида вольфрама. Идентифицируются монолитные частицы с массивной текстурой и размерами до десятков микрон (рис. 3.15а), а также отдельные кристаллы с размерами до нескольких микрон, включенные в углеродную матрицу (рис. 3.15б). В продуктах синтеза, собранных со стенок катода наблюдаются также округлые, пористые, пластинчатые, сфероидальные и

комбинированные формы. В результате серии измерений химического состава (свыше 60 локальных измерений), обсуждаемые в данном разделе морфологические типы частичек состоят из углерода и вольфрама, а также незначительных примесей кислорода, и некоторых широко распространенных на земле элементов (кремний, железо, алюминий).

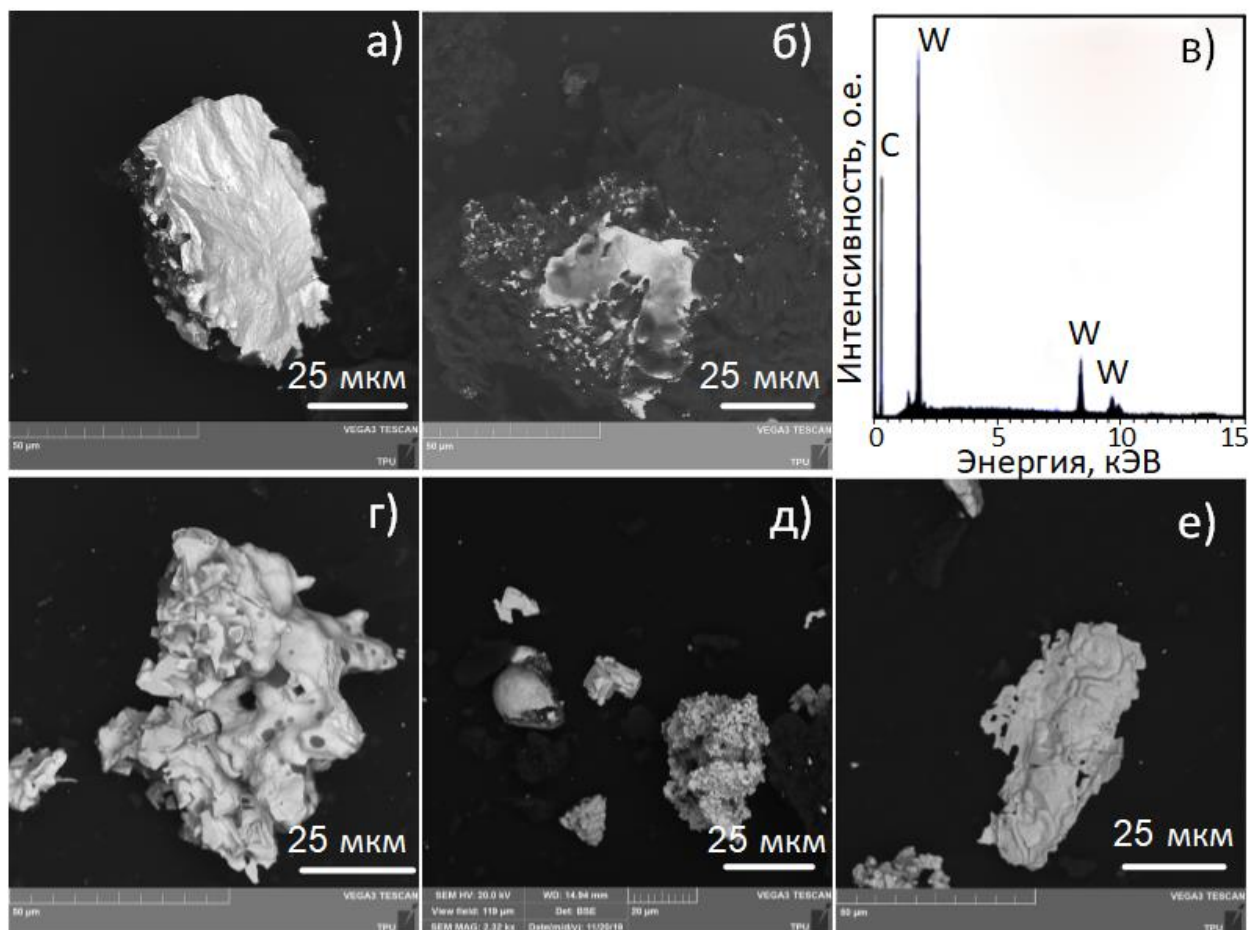


Рисунок 3.15 - Типичные результаты растровой электронной микроскопии продуктов электродугового синтеза: а, б) SEM-снимки материала, собранного со дна тигля – катода; в) типичный энергодисперсионный спектр продуктов; г, д, е) SEM-снимки материала, собранного со стенок полости катода.

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцов, полученных при энергии дугового разряда ~ 110 - 120 кДж на дне катода, в продукте присутствует два основных морфологических типа объектов. Судя по светлопольным и темнопольным STEM-снимкам, а также по данным энергодисперсионного анализа в формате картирования, в продукте присутствуют наноразмерные частички, содержащие вольфрам, которые находятся в углеродной

матрице (рис. 3.16 а, б, в). Данные частички характеризуются относительно узким распределением по размерам: более 70 % частиц характеризуются размером не более 10 нм. На снимках в режиме прямого разрешения таких частичек идентифицируются межплоскостные расстояния $2,6 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$, что может соответствовать как фазе WC, так и фазе W_2C . На картине дифракции электронов идентифицируются межплоскостные расстояния $\sim 2,6 \text{ \AA}$, $\sim 1,3 \text{ \AA}$, $\sim 1,0 \text{ \AA}$, которые также могут соответствовать фазам WC и W_2C .

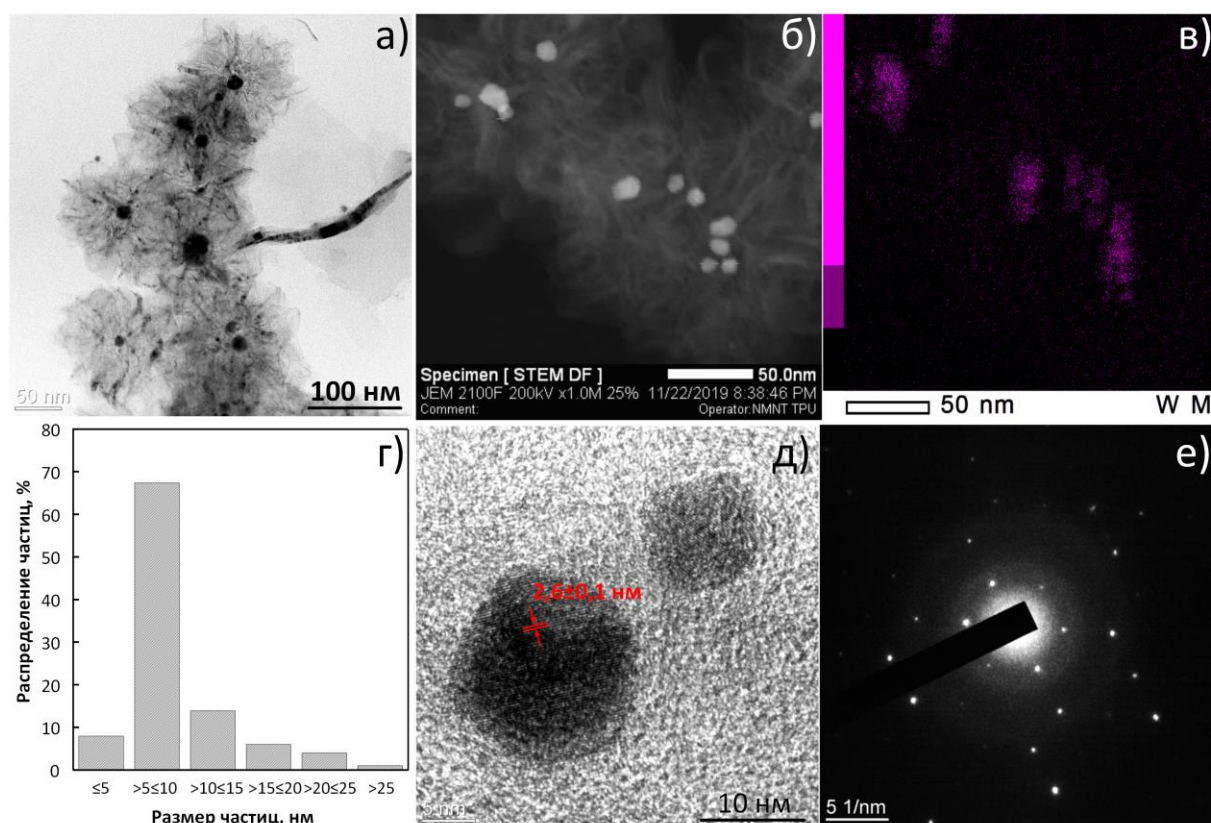


Рисунок 3.16 - Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а) обзорный светлопольный снимок скопления частиц карбида вольфрама в углеродной матрице; б) темнопольный снимок скопления, снятый в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, в) карта распределения вольфрама в составе скопления частиц, г) распределение частиц карбида вольфрама по размерам, д) снимок частицы карбида вольфрама в режиме прямого разрешения, е) соответствующая картина дифракции электронов.

Таким образом можно сделать вывод о возможности получения наноразмерных частиц карбида вольфрама разрабатываемым безвакуумным

электродуговым методом с использованием в качестве исходного материала для синтеза **оксида вольфрама WO_3** . При этом на данном этапе исследований не удалось выявить различия в морфологии частиц карбидов вольфрама WC и W_2C . Сложность идентификации может быть вызвана как локальностью метода просвечивающей электронной микроскопии, так и возможностью наличия в частицах одновременно кристаллических решеток фаз W_2C и WC ввиду стадийности образования карбида вольфрама WC через промежуточную фазу полукарбида вольфрама W_2C [234].

3.1.4. Применение безвакуумного электродугового метода в качестве физических основ технологии получения карбидов вольфрама из вольфрамовых рудных концентратов.

Методы получения карбидов вольфрама, как правило, базируются на основе использования чистых исходных реагентов, а именно, вольфрама и его оксида, углерода в рентгеноаморфном виде или в различных кристаллических модификациях. Технологии выделения из ископаемых руд вольфрамовых концентратов, а затем, оксидов вольфрама с последующим их восстановлением до чистого вольфрама требуют значительных затрат энергии, времени, расхода сопутствующих процессам переработки реагентов, воды. В этой связи в современном мире актуален вопрос повышения энерго- и ресурсоэффективности методов переработки концентратов руды, уменьшения числа промежуточных стадий, снижения объема отходов [235]. Существующие методы переработки вольфрамовых концентратов включают измельчение частиц руды до требуемого среднего размера частиц, разделение различных фракций руды в процессе просеивания, флотации, магнитной сепарации. Результатом многостадийной обработки рудных концентратов является получение порошка оксида вольфрама WO_3 , в то время как в качестве исходных материалов обычно используются вольфрамит $(Fe, Mn)(WO_4)$ и шеелит $CaWO_4$ [236]. Одним из подходов к переработке вольфрамовых рудных концентратов является получение карбидов вольфрама на одной из ранних стадий с последующим выделением синтезированной фракции в ходе дальнейшей переработки оставшегося сырья. Так авторы работ [237-238]

получают карбид вольфрама восстановлением шеелита в присутствии магния и активированного угля, с дальнейшей последовательной очисткой продукта с использованием соляной кислоты и гидроксида натрия. Одним из известных подходов к прямому синтезу карбида вольфрама из шеелита является обработка его смеси с графитом плазмой дугового разряда постоянного тока в графитовой ванне с плотностью потока энергии порядка 10^3 - 10^4 Вт/см² в атмосфере аргона [239]. С учетом представленных данных о процессах переработки рудных концентратов известными методами представляется возможным применение разрабатываемого безвакуумного электродугового метода для реализации прямого синтеза кристаллических фаз карбида вольфрама из вольфрам-содержащих ископаемых минералов.

Согласно данным, поступившим от производителя вольфрамового концентрата, исходное сырье, используемое для серии экспериментов, соответствовало по химическому составу ГОСТ 213-83 (Концентра вольфрамовый. Технические условия) и содержит до 42 % (масс) вольфрама, остальные 58 % (масс) составляют кислород, железо, марганец, кальций, калий, алюминий, кремний, титан, цирконий, свинец, сера и другие элементы. По данным растровой электронной микроскопии в составе исходного рудного концентрата идентифицируются кристаллы с правильными идиоморфными очертаниями при среднем размере частиц до 100 мкм. Также можно увидеть агломераты частиц с размерами до 500 мкм. На снимке (рис.3.17б) в режиме фазового контраста можно увидеть неоднородность распределения наиболее плотного элемента (вольфрама) в составе исходного концентрата. Морфология частиц типична для концентратов вольфрамовых руд [237].

Химический состав характеризуется сильной неоднородностью в объеме материала, что типично для вольфрамовых концентратов на основе вольфрамита и шеелита. Ввиду неоднородности материала данные о химическом составе представлены в виде гистограммы, содержащей сведения о среднем и максимальном содержании (по серии из не менее 20 измерений) основных химических элементов (рис.3.17в). Согласно данным энергодисперсионного

состава содержание вольфрама в отдельных кристаллах может достигать 56 % (масс) при среднем – 31 % (масс). Значительно содержание железа (в среднем до 14 % масс), марганца (в среднем до 14 % масс), кальция (локально до 11 % масс), кислорода (в среднем до 24 % масс), углерода (в среднем до 8 % масс), а также ряда других элементов. Химический состав вольфрамового концентрата соответствует смеси шеелита CaWO_4 , ферберита $\text{Fe}(\text{WO}_4)$ и гюбнерита $\text{Mn}(\text{WO}_4)$, составляющих вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{WO}_4)$ с примесями широко распространенных оксидов металлов и неметаллов (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.), а также некоторого количества органических примесей.

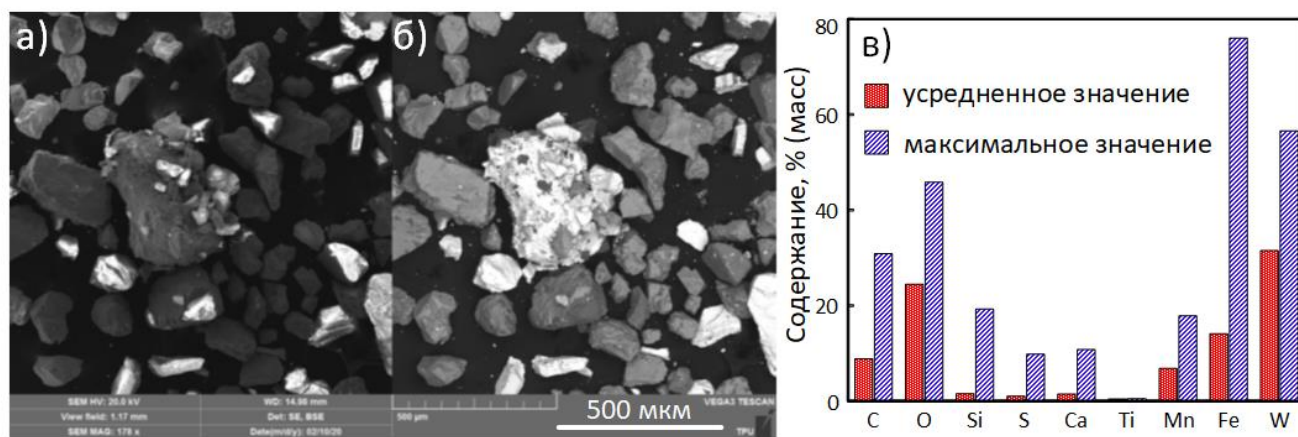


Рисунок 3.17 - SEM-снимки порошка вольфрамового концентрата в SE-детекторе (а), BSE-детекторе (б), и химический состав (в)

В серии экспериментов вольфрамовый концентрат смешивался с порошком графита в массовом соотношении 4:1. В каждом эксперименте 2 г смеси загружалось на дно катода и обрабатывалось электродуговой плазмой согласно разрабатываемому методу. Плотность потока энергии в серии экспериментов составила $3,1 \text{ кВт/см}^2$, что достаточно для переработки вольфрамового концентрата [239]. Обработка исходного материала производилась при различной продолжительности воздействия электродуговой плазмы от 10 сек до 30 сек. За это время в дуговом разряде выделяется от $\sim 30 \text{ кДж}$ до $\sim 100 \text{ кДж}$. Скорость расхода анода составила $\sim 33 \text{ мг/сек}$, соответственно при наиболее продолжительной обработке (30 секунд) потеря массы анода составила почти $\sim 1 \text{ г}$. Масса катодного

депозита при том составляет также до ~ 1 г, при этом масса получаемого порошкового продукта составляет от $\sim 0,8$ г до $\sim 1,0$ г.

Анализ полученных продуктов переработки вольфрамового концентрата анализировались методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии (рисунки 3.18-3.20).

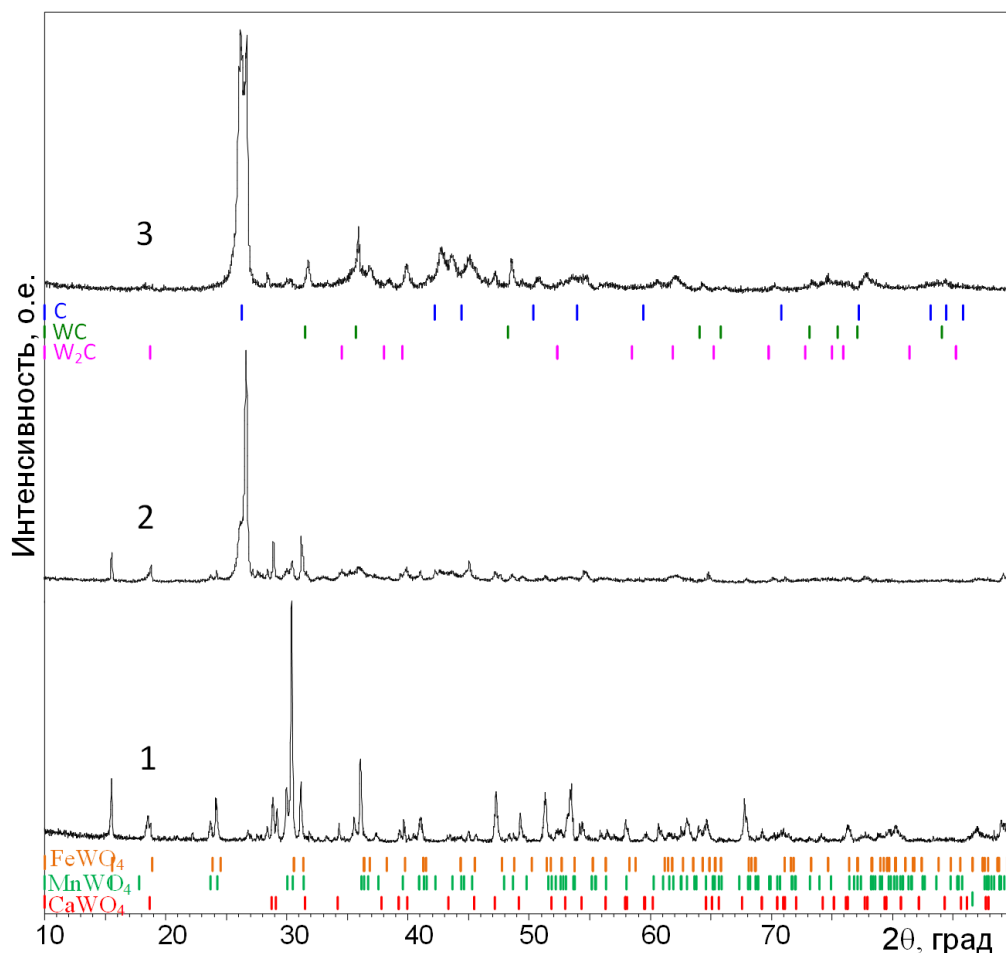


Рисунок 3.18 - Рентгеновские дифрактограммы исходного вольфрамового концентрата (1), типичного продукта электродуговой переработки в течение до ~ 10 секунд (2), типичного продукта электродуговой переработки в течение не менее ~ 30 секунд (3)

Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии (рисунок 3.18) в исходном вольфрамовом концентрате идентифицируются три основные фазы: ферберит FeWO_4 и гюбнерит MnWO_4 и шеелит CaWO_4 . Рассматривая рентгеновская дифрактограмма исходного вольфрамового концентрата достаточно сложна в отношении ее расшифровки ввиду наличия множества дифракционных

максимумов и известных данных о широком перечне химических элементов, находящихся в его составе. Выделенные фазы FeWO_4 , MnWO_4 , CaWO_4 , следует считать основными, в том числе в результате сравнения данных рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного анализа на базе растрового электронного микроскопа. Можно также идентифицировать максимумы, соответствующие фазам оксида железа, а также малоинтенсивные следы других оксидов металлов и неметаллов (кремния, алюминия, стронция, циркония, свинца, титана и других). В продуктах электродуговой переработки можно идентифицировать также образовавшиеся в ходе горения дугового разряда гексагональные фазы карбидов вольфрама WC и W_2C , а также фазу графита gC . Присутствие графита во всех экспериментах при применении безвакуумного электродугового метода очевидно, как отмечалось ранее, в результате эрозии анода. Обоснование возможности получения фаз WC и W_2C при использовании в качестве исходных материалов порошка вольфрама или его оксида приведено в разделах 3.1.2. - 3.1.3. При этом наличие одновременно фаз WC и W_2C в продукте переработки вольфрамовых концентратов с применением электродуговых воздействий является известным фактом [239].

Ввиду отсутствия лабораторных образцов перечисленных фаз представляется невозможным составление эталонных зависимостей соотношения интенсивностей дифракционных максимумов от соотношения масс. Проведение же количественного рентгенофазового анализа без эталонных зависимостей характеризуется низкой точностью в условиях присутствия в порошке материалов на основе углерода, а также на основе вольфрама и других химических элементов. По этим причинам далее рассматриваются зависимости относительных интенсивностей основных кристаллических фаз от времени воздействия электродуговой плазмы на вольфрамовый концентрат (рисунок 3.19). Видно, что в исходном материале основной дифракционный максимум принадлежит фазе FeWO_4 , второй - MnWO_4 , третий - CaWO_4 . Эти данные согласуются с результатами энергодисперсионного анализа химического состава. В результате обработки электродуговой плазмой вольфрамового концентрата интенсивности

дифракционных максимумов исходных фаз (FeWO_4 , MnWO_4 , CaWO_4) снижаются; в тоже время на дифрактограммах появляются максимумы графита, карбидов вольфрама WC и W_2C . Во всех продуктах переработки графитовый максимум является основным. Интенсивности дифракционных максимумов гексагональной фазы карбида вольфрама WC растет на всем исследуемом интервале; интенсивность главного максимума фазы W_2C на интервале от 10 сек до 20 сек возрастает, затем снижается. Снижение интенсивности главного максимума фазы W_2C может быть следствием перехода фазы W_2C в условиях высоких температур в присутствии избытка углерода, являющегося следствием эрозии анода. Как и ранее, при более длительном воздействии, доля фазы WC растет, как это видно по соотношению интенсивностей главных дифракционных максимумов идентифицированных фаз.

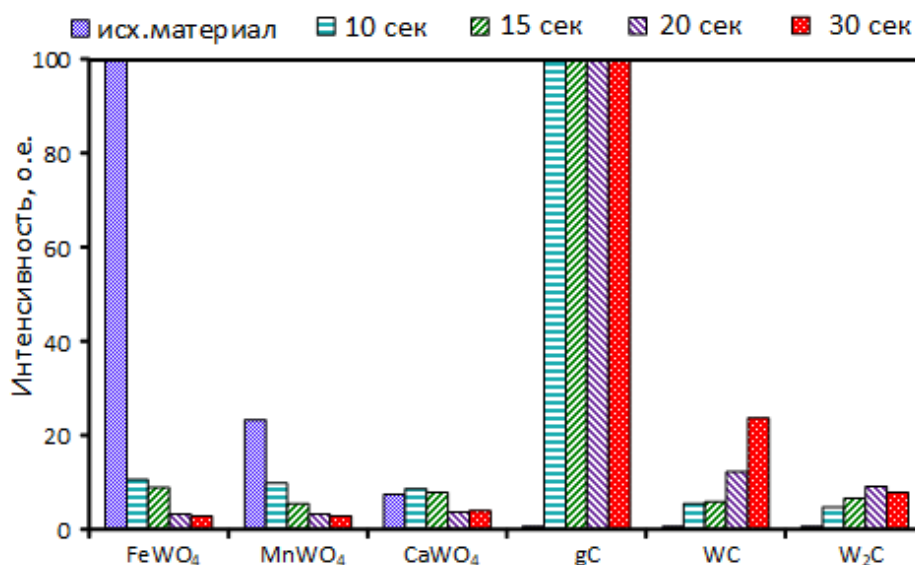


Рисунок 3.19 - Зависимости относительных интенсивностей основных дифракционных максимумов кристаллических фаз в составе исходного вольфрамового концентрата и продуктов переработки, полученных при различных временах воздействия электродуговой плазмы

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис. 3.20), снятой в режимах вторичных электронов и обратно-рассеянных электронов, в продуктах синтеза присутствуют агрегаты с размерами до 25-50 мкм. Видно, что химический состав распределен неравномерно по поверхности агрегатов:

присутствуют отдельные кристаллы преимущественно с размерами от менее 1 мкм до 5 мкм.

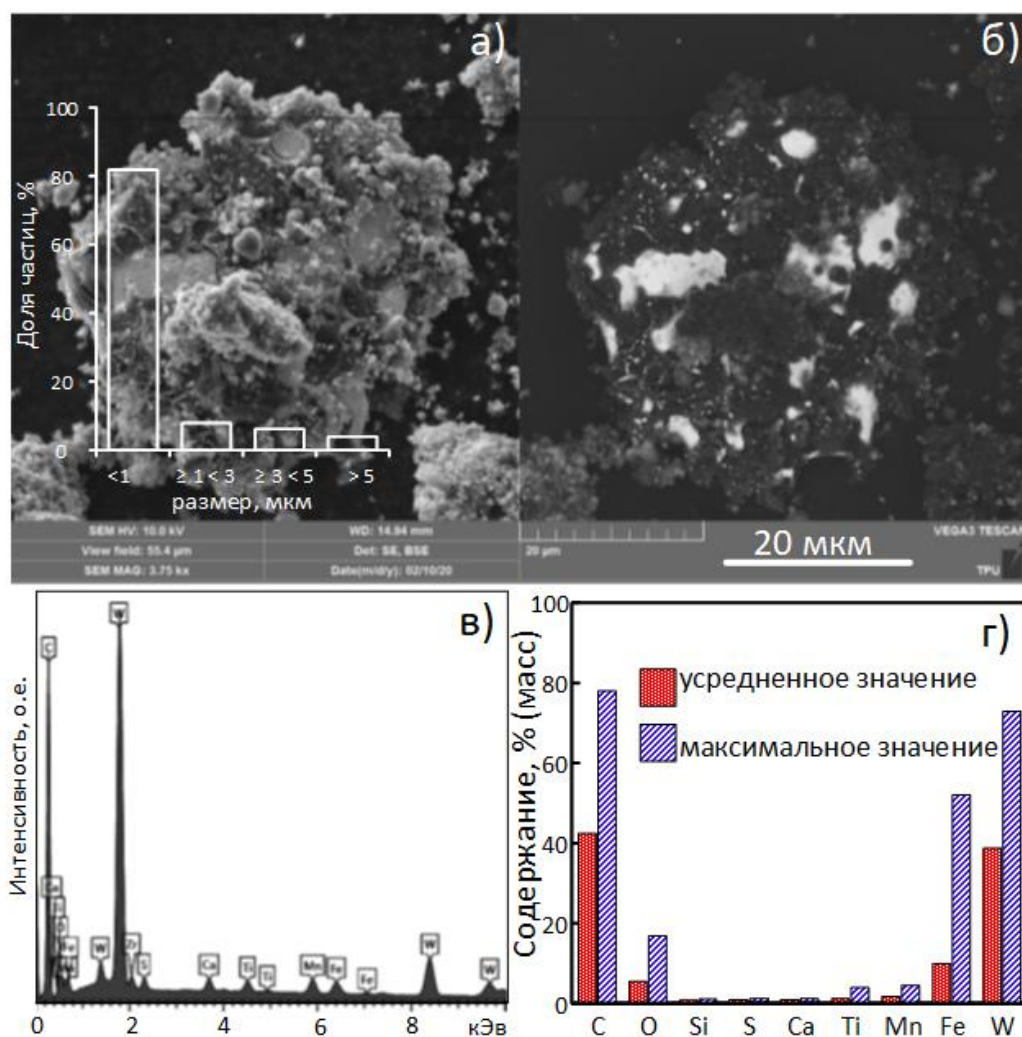


Рисунок 3.20 - Результаты растровой электронной микроскопии: а, б) SEM-снимки в режиме SE и BSE, в) энергодисперсионный спектр, г) гистограммы распределения химического состава (усредненные по серии измерений значения и максимальные значения в серии измерений).

По данным энергодисперсионного анализа продукт синтеза содержит те же химические элементы, что и содержал исходный вольфрамовый концентрат. В отношении количественного состава следует отметить, что интегрально существенно возросла доля углерода, снизилась доля кислорода. На фоне роста доли углерода наблюдается небольшое (несколько процентов) снижение долей всех остальных элементов. Также одной из вероятных причин снижения содержания некоторых элементов (например, серы) может быть образование

летучих соединений в процессе воздействия электродуговой плазмы. Представленные результаты растровой электронной микроскопии продуктов электродуговой переработки вольфрамового концентрата хорошо согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии.

Основным недостатком разрабатываемого безвакуумного электродугового метода получения карбида вольфрама является загрязнение продукта синтеза материалом электродов, преимущественно ввиду эрозии анода и переноса массы углерода на катод. В целях повышения концентрации искомых фаз путем подавления процессов карбидообразования в продукте синтеза в реакционной зоне была установлена графитовая мишень, на которую подавался отрицательный потенциал. Мишень задерживала ионы углерода, тем самым ограничивая интенсивность процесса массопереноса между анодом и катодом. В результате проведенной серии экспериментов удалось получить продукты синтеза с доминированием фазы карбидов вольфрама, как это видно на рисунке 3.21.

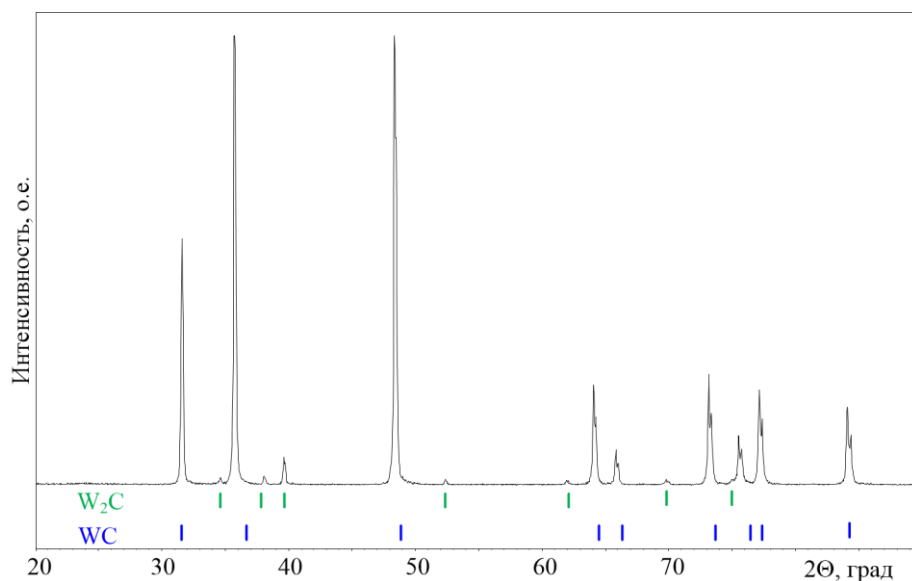


Рисунок 3.21 - Типичная картина рентгеновской дифракции продукта безвакуумного электродугового синтеза, в котором доминируют фазы карбида вольфрама.

Видно, что явно выраженные дифракционные максимумы принадлежат только фазам карбида вольфрама, при этом доля гексагональной фазы WC, согласно количественному рентгенофазовому анализу, составляет до 96 % (масс). Типичный

продукт синтеза на основе карбида вольфрама в 2021 году успешно прошел испытания в лабораторных условиях в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета в качестве основы для катализатора процессов углекислотной конверсии метана (утилизации углекислого газа совместно с метаном для снижения парниковых газов в атмосфере планеты с получением в качестве продукта синтез-газа).

3.1.5. Экономические перспективы электродуговой технологии получения карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата

Согласно представленным данным можно сделать заключение о возможности получения кристаллических фаз карбида вольфрама путем воздействия углеродной электродуговой плазмы на вольфрамовый рудный концентрат. Вероятно, разрабатываемый метод может найти применение в технологиях переработки рудных концентратов, в качестве одного из этапов технологической цепочки. При этом очистка получаемых продуктов от примесей в настоящей работе не рассмотрена, однако, научно-технические основы технологий разделения компонентов руды и продуктов ее переработки широко известны и массово применяются в современном мире. Достоинством электродугового метода в сравнении с известными аналогами, реализуемыми традиционным подходом карботермического восстановления следует считать кратковременность рабочего цикла (до 0,5 минуты), отсутствие необходимости добавления в рудный концентрат активированного угля и магния, в количестве не меньшем, чем масса перерабатываемого рудного концентрата. В сравнении с ближайшим электродуговым аналогом, разрабатываемый безвакуумный метод не требует ни вакуумного оборудования, ни расхода инертных газов за счет эффекта самоэкранирования реакционного объема. В предельном случае для реализации процесса переработки требуется лишь источник постоянного тока, например, для ручной дуговой сварки и графитовые электроды, а также исходное сырье в виде рудного концентрата. При этом энергоемкость процесса при средней мощности дуги не более 5 кВт составляет по данным проведенной серии экспериментов не более 50 кДж/г смеси (содержащей 4 массовые доли вольфрамового концентрата и

1 массовую долю углерода). То есть при тарифе на электроэнергию 2,56 рублей за 1 кВтч (по состоянию на весну - лето 2020 года) и энергоемкости 13,9 кВтч/кг, стоимость электроэнергии основного процесса переработки вольфрамового рудного концентрата безвакуумным электродуговым методом согласно первичным оценкам составляет 35,6 рублей (на 1 кг исходной смеси, содержащей 800 г вольфрамового концентрата и 200 г графита). Рабочий цикл процесса прямого получения карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата традиционным подходом [238] включает в себя наглев смеси (состоящей из 1 массовой части шеелита, 2 массовых частей активированного угля, и 1 массовой части мания) до 800 °С и выдержку при этой температуре образца в течение 20 часов. Для загрузки 1 кг исходной смеси (содержащей лишь четверть массы обрабатываемого рудного концентрата) потребует рабочего объема печи приблизительно не менее 1-3 литров и электрической мощности порядка 2-3 кВт, что означает, что можно оценить энергоемкость процесса переработки традиционным способом, описанным в работе [238], как 40-60 кВтч на 1 кг исходной смеси (как минимум). При этом в представленном в [238] методе массовая доля исходного рудного концентрата составляет не более 25 % масс, в то время как в разрабатываемом электродуговом методе в исходной смеси используется до 80 % масс вольфрамового концентрата. Таким образом, по первичным оценкам, основной технологический цикл, заключающийся в нагреве рудного концентрата, согласно разрабатываемому методу характеризуется снижением энергопотребления в 9-13 раз. При этом не учтены затраты энергии на организацию вакуума или инертной среды, а также энергозатрат на гомогенизацию исходных материалов в шаровой мельнице. Учитывая, что организация вакуума в рамках разрабатываемого метода не требуется, и гомогенизация исходного вольфрамового концентрата не производилась, то эффект снижения энергопотребления за счет разрабатываемого метода еще выше. Таким образом, **можно сделать вывод о возможном снижении энергопотребления на переработку вольфрамовых рудных концентратов за счет применяемого безвакуумного электродугового метода на порядок в сравнении с методом,**

основанном на нагреве исходного сырья в муфельных печах в вакууме или инертной среде.

3.2. Получение материалов на основе карбидов молибдена в безвакуумном электродуговом плазмохимическом реакторе постоянного тока

3.2.1. Современные методы синтеза карбидов молибдена и применение материалов на их основе

Карбиды молибдена характеризуются комплексом важных для науки и техники свойств: высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, относительно высокая электропроводность, высокая теплопроводность, каталитическая активность сравнимая с металлами платиновой группы [240-241]. Комплекс свойств карбидов молибдена позволяют частично заменить металлы платиновой группы [242] в ряде технологий, в частности, в процессах производства водорода, а именно в составе катализаторов [243]. В современном мире активно ведутся исследования, посвященные методам синтеза и улучшению характеристик катализаторов на основе карбидов молибдена. Считается, что значительно можно улучшить свойства, а именно, каталитическую активность несколькими подходами: получение частиц карбида молибдена с высокой удельной поверхностью [244], распределение частиц карбида молибдена по поверхности углеродных и углерод-азотных графеноподобных материалов [245], формирование на поверхности частицы карбида молибдена углеродной оболочки [246] или ее внедрение в полость углеродных нанотрубок [247]. Получают карбиды молибдена, как и другие карбиды металлов, применением известных подходов: механосинтез, электрохимический синтез, лазерная абляция, пиролиз, серия методов, основанных на карботермическом восстановлении [248-264]. Одним из перспективных подходов к получению карбидов молибдена и катализаторов на их основе является генерация плазмы в присутствии молибдена углерода [227]. Согласно данным, представленным в разделе 3.1. настоящей работы, а также сведениям об известной диаграмме состояний «молибден – углерод» [265], разрабатываемый безвакуумный электродуговой метод может быть применен для синтеза кристаллических фаз карбидов молибдена.

3.2.2. Установление основных закономерностей процесса получения материалов на основе карбидов молибдена с использованием безвакуумного электродугового реактора

Экспериментальные исследования проводились на электродуговом стенде, основные характеристики которого и принцип действия описаны во второй главе настоящей работы. Условия достижения эффекта экранирования реакционного объема от окислительной воздушной среды исследованы также в разделе 3.1. Поэтому в проведенных сериях экспериментов использовались полые графитовые катоды, высота стенок которых составляла 30 мм при диаметре 21 мм; в качестве анода использовался сплошной цилиндрический графитовый стержень с диаметром 8 мм. В сериях экспериментов изменялись некоторые параметры: массовая доля молибдена в смеси исходных реагентов, ток разрядного контура, продолжительность поддержания дугового разряда; при этом использовались в качестве исходного углерода порошок графита, а также рентгеноаморфные углеродные волокна, в качестве источника молибдена использовался коммерческий порошок молибдена (со средним размером частиц 1-5 мкм и чистотой 99,95 %, Raw Material Store, Китай), а также наноразмерный молибденовый порошок, полученный методом электровзрыва проводников (получен сотрудниками отделения естественных наук Томского политехнического университета). Полученные материалы собирались со дна и стенок полости катода, анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000s, CuK α -излучение), растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBU с энергодисперсионным анализатором Oxford X-Max-50), просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 2100 F). Количественный рентгенофазовый анализ проводился и использованием программы Powder Cell 2.4.

В первой серии экспериментов на дно полости катода закладывалась смесь микроразмерного молибдена и порошка графита в количестве 0,5 г и массовом соотношении Mo:C от 3:1 до 1:6. Ток разрядного контура устанавливался на уровне 165 А, дуговой разряд поддерживался в течение 10 секунд. Средняя электрическая мощность на интервале составила 3,4 кВт $\pm$ 0,1 кВт. Энергия дугового разряда в

серии экспериментов составила $39,3 \text{ кДж} \pm 1,1 \text{ кДж}$. На рисунке 3.22 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных используемых порошков графита gC и кубической фазы молибдена Mo, а также типичная рентгеновская дифрактограмма продукта электродугового синтеза.

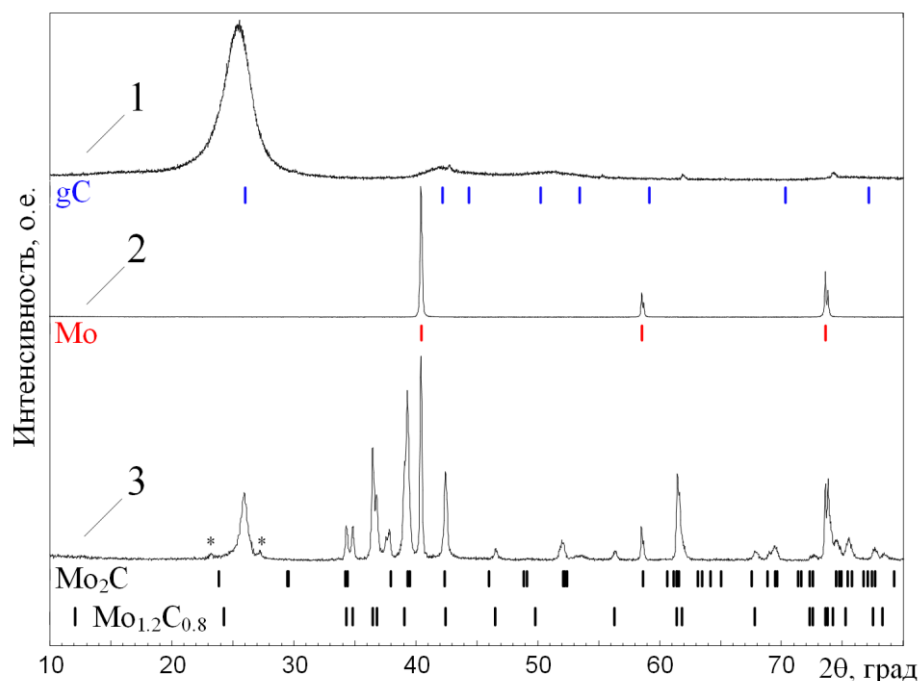


Рисунок 3.22 - Рентгеновские дифрактограммы: 1. исходного графита, 2. исходного молибдена кубической модификации, 3. типичного продукта электродугового синтеза.

Согласно сведениям международной базы структурных данных PDF4+ можно считать, что исходная фаза карбида молибдена характеризуется кубической решеткой, близким эталоном в пределах известных карточек является ICDD №01-077-834 с параметром решетки $3,149 \text{ Å}$. Ввиду наличия множества карточек известных графитоподобных углеродных фаз в базе данных, отличающихся незначительно, представляется крайне сложным сопоставить имеющуюся картину дифракции графита с конкретной карточкой. В рамках рассматриваемой работы не представляется принципиальным вопрос однозначной идентификации исходного графита. На типичной картине рентгеновской дифракции продукта, полученного в системе с молибденом и углеродом, идентифицируется множество максимумов, соответствующих синтезированным кристаллическим фазам. Судя по положениям дифракционных максимумов соотношениям их интенсивностей, можно

идентифицировать в составе продукта две фазы карбида молибдена: орторомбическая фаза Mo_2C и гексагональная $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$. 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. Тем не менее, можно также отметить наличие нескольких неидентифицированных следов, например, на ~ 23 град и ~ 27 град., которые могут принадлежать различным примесям в незначительных количествах (в том числе оксидов или оксинитридов молибдена).

На рисунке 3.23 представлены зависимости содержания кристаллических фаз в составе продукта электродугового синтеза от массового соотношения $\text{Mo}:\text{C}$.

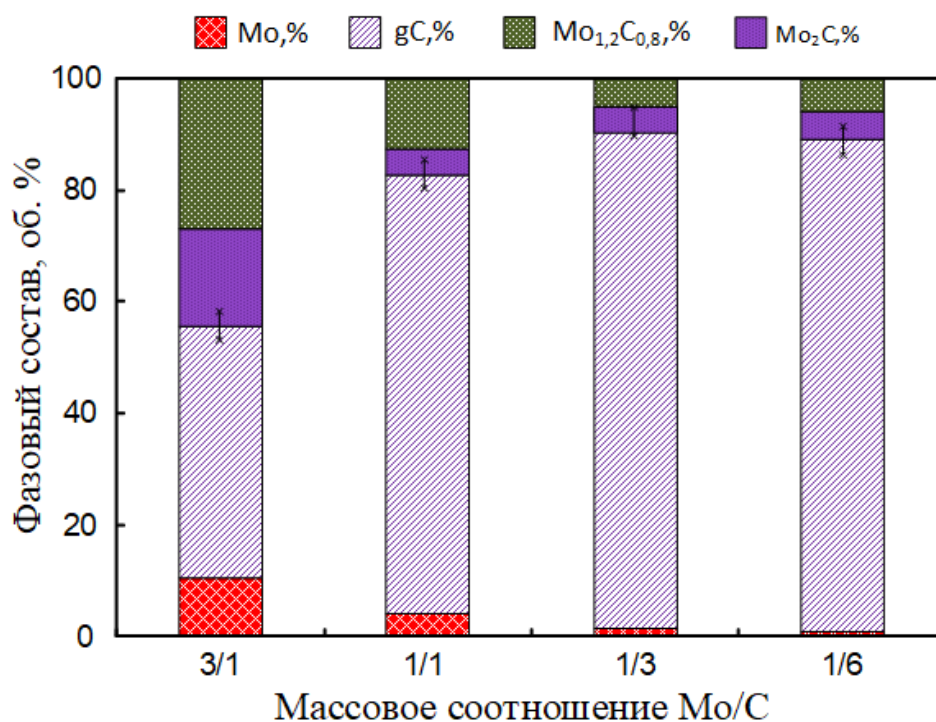


Рисунок 3.23 - Зависимости содержания кристаллических фаз в продукте электродугового синтеза от массового соотношения $\text{Mo}:\text{C}$.

Видно, что с увеличением содержания углерода в исходной смеси растет и доля графита в составе продукта синтеза. При этом при наибольшей доле молибдена в исходной смеси доли фаз карбида молибдена в продукте также наибольшие в пределах рассматриваемой серии экспериментов. Судя по полученным данным, уменьшением массовой доли молибдена до 1/6 в составе исходной смеси, возможно

добиться практически нулевого содержания кубической фазы молибдена в составе продуктов синтеза.

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 3.24) в типичном продукте электродугового синтеза в системе с молибденом и углеродом присутствует несколько морфологических типов. Объекты первого типа – это кристаллы с высокой степенью идиоморфизма, прямыми и ровными гранями, содержащими наибольшее количество молибдена из рассматриваемых объектов; размер кристаллов первого типа может достигать 5-7 мкм. Статистически объекты первого типа встречаются чаще в образцах, с более высоким содержанием кубической фазы молибдена. Вероятно, данные частицы могут быть идентифицированы как представляющие кубическую фазу молибдена. Объекты второго типа – это пластинчатые слоистые образования, судя по данным энергодисперсионного анализа, состоящие из углерода, с размерами до десятков микрометров. С высокой степенью вероятности можно считать, что объекты второго типа представляют фазу графита. Объекты третьего типа представляют собой углеродную пленку (матрицу), в которой находятся частицы, видимо, содержащие молибден, характеризующиеся размерами около 1 мкм и менее. Объекты четвертого типа - это агрегаты частиц, содержащие молибден и углерод; размеры агрегатов могут достигать размеров порядка ~100 мкм, а частицы в их составе характеризуются в среднем размерами порядка ~1-5 мкм. Объекты пятого типа характеризуются округлой формой, с пористыми стенками с трещинами, размерами до ~10 мкм. В результате анализа множества снимков, полученных в серии образцов, установлено, что в продуктах синтеза, полученных при меньшем содержании молибдена в исходной смеси, частицы и их агрегаты, содержащие молибден, представлены преимущественно объектами третьего и четвертого типов. Во всех рассмотренных местах скопления объектов третьего, четвертого и пятого типов идентифицируется преимущественно молибден и углерод. В этой связи, с высокой вероятностью, можно идентифицировать объекты третьего, четвертого и пятого типов как фазы карбида молибдена. По данным нескольких десятков измерений химического состава энергодисперсионным методом, в

большинстве образцов интегрально содержится от 66 % до 73 % (масс) углерода, от 20 % до 24 % (масс) молибдена, до 5-7 % (масс) кислорода, и до 2-3 % (масс) прочих химических элементов.

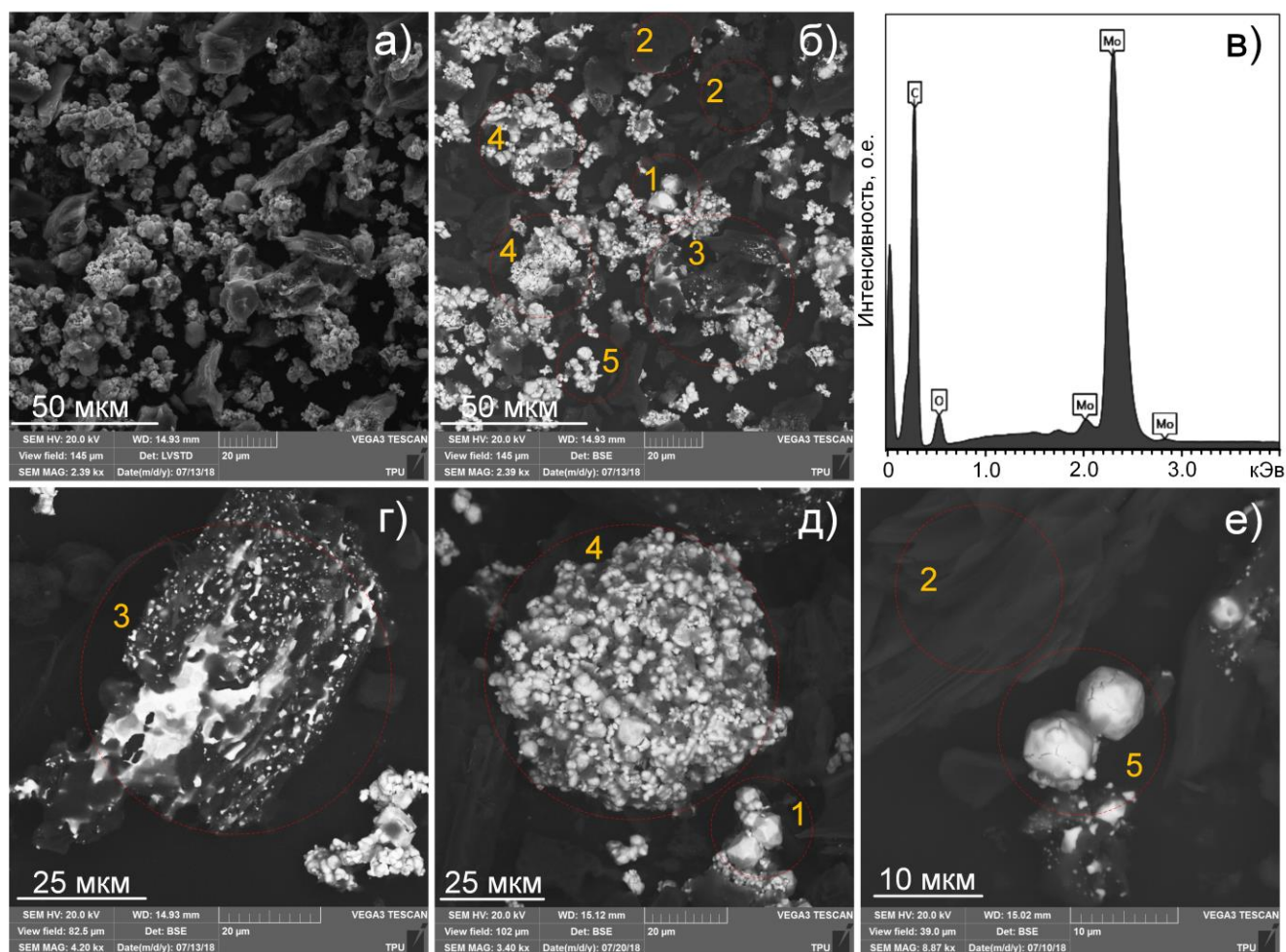


Рисунок 3.24 - Результаты растровой электронной микроскопии: а) обзорный снимок, б) обзорный снимок в детекторе BSE (фазовый контраст), в) типичный энергодисперсионный спектр, г, д, е) снимки идентифицированных морфологических типов частиц в составе продуктов электродугового синтеза, полученного в системе с молибденом и углеродом (в детекторе BSE).

Наличие кислорода представляется естественным ввиду хранения и транспортировки образцов в воздушной среде, а также высоковероятным поверхностным окислением продуктов синтеза. Наличие нескольких процентов прочих химических элементов, таких как кремний, алюминий, железо и др. может объясняться попаданию примесей из материала токоведущих клемм и их электрической изоляции при проведении эксперимента, а также возможному

попаданию в небольших количествах бытовых примесей при пересыпании образцов, их транспортировке, подготовке проб для проведения растровой электронной микроскопии.

Пробы для проведения просвечивающей электронной микроскопии (рис.3.25) подготавливались путем приготовления спиртовой суспензии полученных порошков, которая обрабатывалась на ультразвуковой станции. Это позволило отделить относительно крупные частицы и выделить субмикронную и наноразмерную фракцию, которая наносилась на углеродную аморфную сеточку для проведения микроскопии.

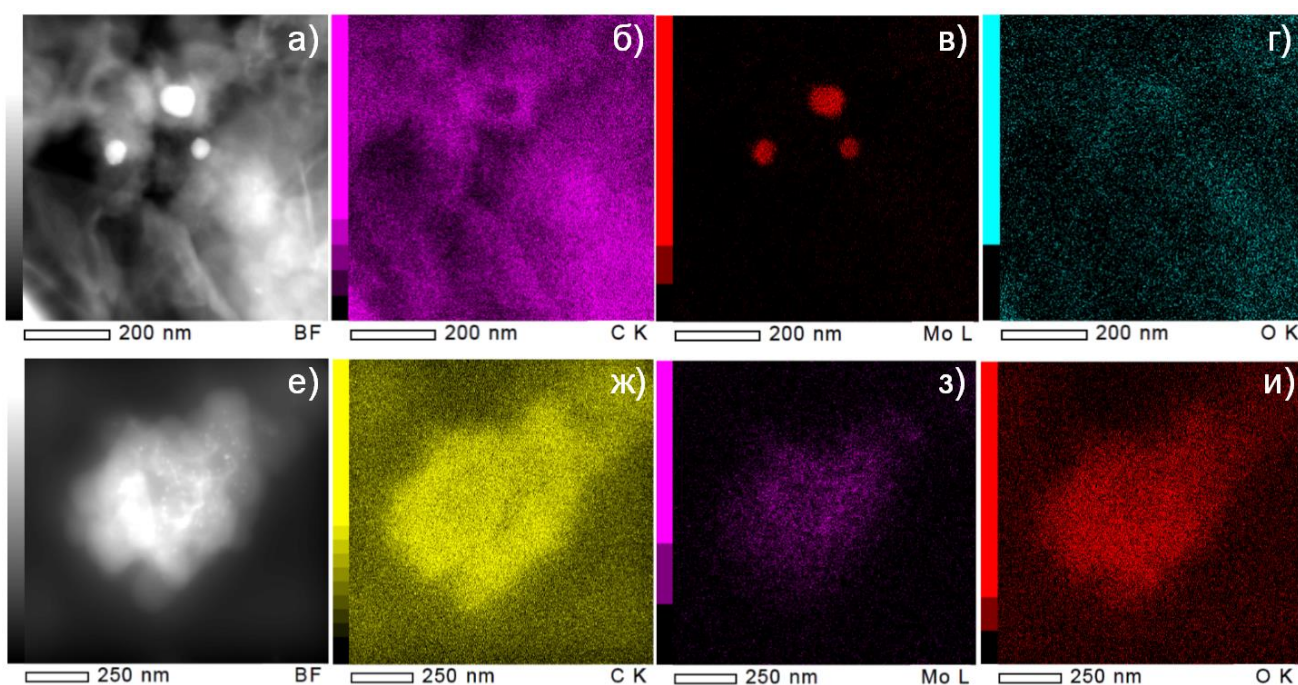


Рисунок 3.25 - Темнопольные STEM-снимки (а, е), а также карты распределения химического состава: б, ж – углерода, в, з – молибдена, г, и – кислорода.

Согласно данным энергодисперсионного анализа в относительно крупных (до нескольких микрометров) скоплениях частиц идентифицируется до 32 % (масс) молибдена, до 64 % (масс) углерода, и до 3 % (масс) кислорода (до 1 % масс прочих химических элементов). Согласно данным серии темнопольных снимков, снятых в режиме STEM, и карт распределения химического состава (рис. 3.25), частицы, содержащие молибден погружены в углеродную матрицу. Основная масса частиц характеризуется размерами порядка нескольких нанометров, при этом удалось идентифицировать несколько наиболее крупных частиц, содержащих молибден с

размерами до 50-80 нм. По картам распределения химического состава видно, что карты распределения кислорода не коррелируют с картами распределения молибдена.

Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, продуктов электродугового синтеза, полученных в системе с молибденом и углеродом, представлены на рисунке 3.26. Судя по данным серии картин электронной дифракции, углеродная матрица представляет собой графитоподобную структуру, которой соответствуют 3 явно выраженных размытых кольца, которые соответствуют межплоскостным расстояниям $\sim 3,42 \text{ \AA}$, $\sim 2,48 \text{ \AA}$ и $\sim 2,14 \text{ \AA}$. В режиме прямого разрешения в теле углеродной матрицы просматриваются межплоскостные расстояния с размером $\sim 3,47 \text{ \AA}$. Эти данные позволяют практически однозначно идентифицировать углеродную матрицу как графитоподобную структуру. Также на картине дифракции электронов идентифицировано множество отдельных максимумов. Полученные данные в сравнении с эталонными представлены в таблице 3.1. Видно, что множество идентифицированных межплоскостных расстояний могут быть отнесены к фазам карбидов молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$. Ввиду близости идентифицированных величин межплоскостных расстояний у обозначенных фаз карбидов молибдена и ограниченных возможностей просвечивающего электронного микроскопа при проведении съемок, не удалось однозначно идентифицировать отдельно морфологию частиц фазы Mo_2C и фазы $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$. Согласно типичному снимку в режиме прямого разрешения, в частицах карбидов молибдена можно идентифицировать межплоскостные расстояния $d = 1.89 \text{ \AA}$ и $d = 1.41 \text{ \AA}$, 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. Частишки карбидов молибдена в углеродных матрицах, подобные полученным в настоящей работе, считаются перспективными в области создания катализаторов для получения водорода из воды [266-267]. Углеродная матрица может препятствовать агломерации частиц, средний размер которых, в сравнении с

другими работами, позволяют предполагать пригодность получаемого материала для создания на его основе катализатора с сопоставимой с платиной активностью [252, 254]. Таким образом, **согласно представленным данным можно сделать вывод о возможности синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз карбида молибдена разрабатываемым безвакуумным методом.**

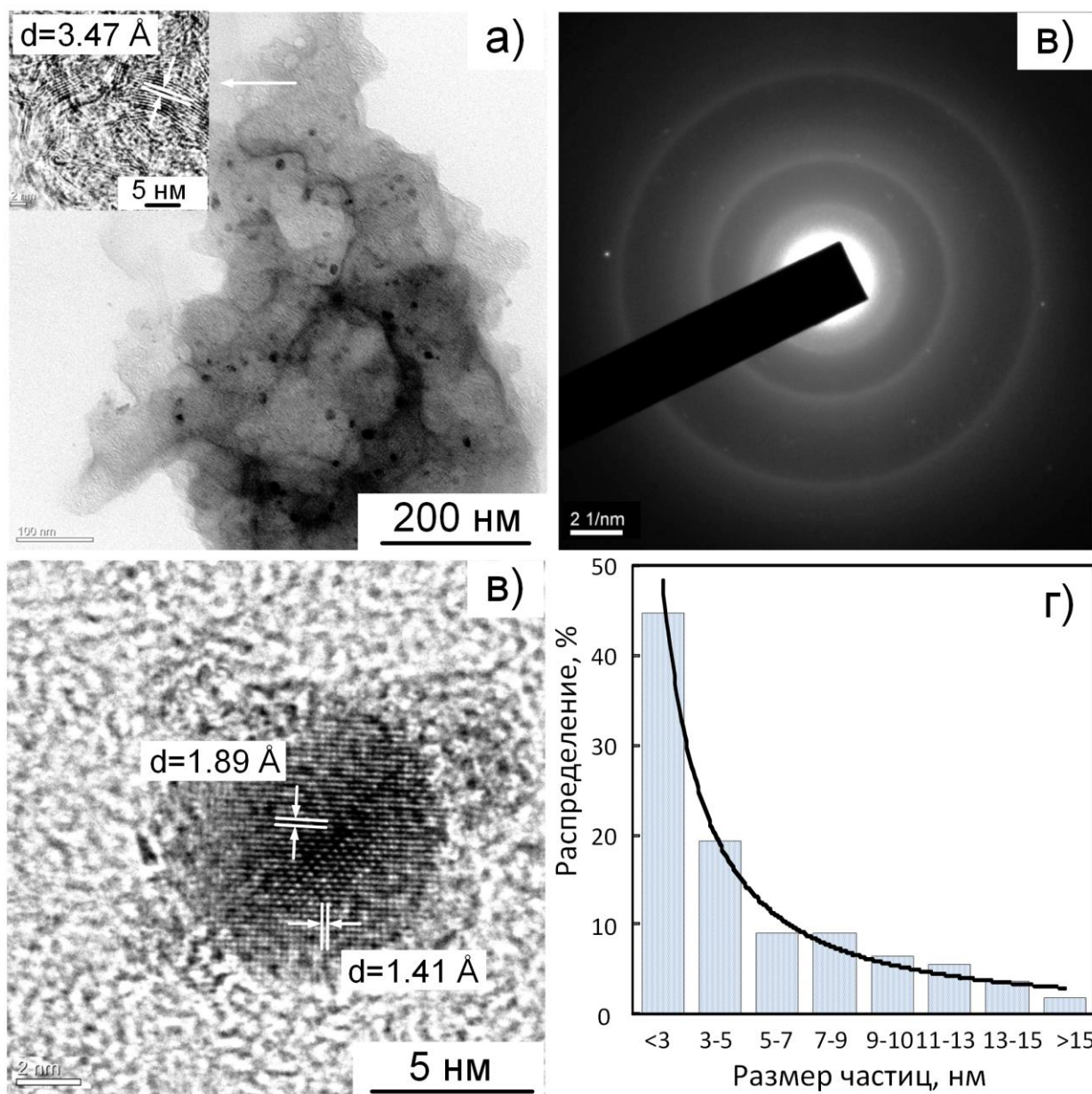


Рисунок 3.26 - Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения: а) HRTEM-снимок углеродной матрицы с вкрапленными в нее частицами карбидов молибдена; б) соответствующая картина дифракции электронов, в) снимок отдельной частицы карбида молибдена в режиме прямого разрешения, г) распределение частиц карбида молибдена по размерам.

Таблица 3.1. Результаты расшифровки SAED (рис. 3.26) в сравнении с эталонами

№	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$ (рис.3.26)	$d_{\text{эталонное}}, \text{\AA}$ (№04-015-2407, gC)	$d_{\text{эталонное}}, \text{\AA}$ (№04-016-3695, Mo ₂ C)	$d_{\text{эталонное}}, \text{\AA}$ (№04-006-2272, Mo _{1.2} C _{0.8})
1	3.424	3.433	-	-
2	2.529	-	2.605	2.571
3	2.152	2.138	2.137	2.126
4	2.097	2.042	1.970	1.949
5	1.696	1.717	1.757	1.633
6	1.556	1.562	1.533	1.508
7	1.329	1.339	1.322	1.301
8	1.263	1.235	1.271	1.262
9	1.217	-	1.210	1.220
10	1.183	1.161	1.189	1.186

3.2.3. Исследование влияния величины силы тока разрядного контура на фазовый состав продукта электродугового синтеза в системе с молибденом и углеродом.

Серия экспериментов проводилась в соответствии с изложенной выше методикой. В качестве источника тока использовался электродуговой стенд с выпрямительно – инверторным преобразователем марки Condor Colt 220. В качестве катодов использовались графитовые тигли с диаметром полости 21 мм, высотой – 30 мм. В качестве источника молибдена использовался порошок кубической фазы молибдена (со средним размером частиц 1-5 мкм и чистотой 99,95 %, Raw Material Store, Китай). В качестве источника углерода использовались рентгеноаморфные волокна с продольным размером порядка 100 мкм (Hi-tech Carbon Co, Китай, содержание углерода не менее 97 % (масс), плотность: 0,12 г/см³, содержание неорганических примесей не более 0.5 % (масс)). В каждом эксперименте использовалось 0,5 г смеси с массовым соотношением Mo:C=3:1. Дуговой разряд поддерживался в течение ~10 с ± 1 с. Ток разрядного контура в серии экспериментов изменялся от 90 А до 220 А, при этом количество подведенной энергии дугового разряда изменялась от 23,9 кДж до 49,6 кДж.

Соответственно, плотность потока энергии составила от $\sim 7,6$ Вт/мм² до $\sim 12,1$ Вт/мм². Эрозия анода составила в серии экспериментов от $\sim 0,18$ г до $\sim 0,57$ г.

Синтезированные материалы анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000s, $\lambda = 1.54060$ Å), при этом для определения положений дифракционных максимумов, их интенсивностей, а также степени кристалличности продуктов синтеза использовалось стандартное программное обеспечение от управляющей станции дифрактометра. Растровая электронная микроскопия проводилась на электронном микроскопе Hitachi TM 3000.

На рисунке 3.27 представлены рентгеновские дифрактограммы материалов, полученных в плазме дугового разряда постоянного тока в присутствии молибдена и углерода в сравнении с дифрактограммой смеси исходных компонентов. Согласно дифрактограмме 1, исходная смесь содержит одну кристаллическую фазу, а именно, кубический молибден. Исходному аморфному углероду соответствует размытое гало, отмеченное на увеличенном фрагменте дифрактограммы. По данным качественного рентгеноструктурного анализа, в продуктах синтеза можно идентифицировать наличие четырех кристаллических фаз. В продуктах идентифицируются непрореагировавшие в ходе воздействия дугового разряда остатки несвязанного углерода и кубической фазы молибдена. Также в продуктах синтеза можно идентифицировать фазу графита, образование которой весьма вероятно в результате кристаллизации исходного аморфного углерода после высокотемпературного воздействия электродуговой плазмы (согласно известной диаграмме состояний углерода). Кроме того, в продукт синтеза, как уже отмечалось ранее попадает графит расходуемого анода. Фазе графита соответствует интенсивный максимум на $2\Theta \sim 26,1$ град. Как и ожидалось, в ходе электродугового воздействия на исходную смесь углерода и молибдена были синтезированы две фазы карбида молибдена: орторомбическая фаза Mo_2C и гексагональная фаза $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$. Судя по положениям дифракционных максимумов, синтезированы фазы, соответствующие эталонам ICDD №04-016-3695 и ICDD №04-006-2272, описанным в предыдущем разделе. Похожие картины рентгеновской дифракции представлены в работе [268], в которой выдвигается предположение о

возможности получения кубической метастабильной модификации карбида молибдена MoC_{1-x} . Вопрос наличия данной фазы в составе продуктов синтеза неоднозначен, с одной стороны, данной фазе могут соответствовать максимумы на 36.5 град., 42.5 град., 61.6 град., 73.9 град., 77.7 град., с другой стороны эти максимумы могут принадлежать более изученным и распространенным фазам Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$. В этой связи, на данном этапе исследований будем считать, что карбид молибдена представлен двумя фазами, а именно орторомбической Mo_2C и гексагональной $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$.

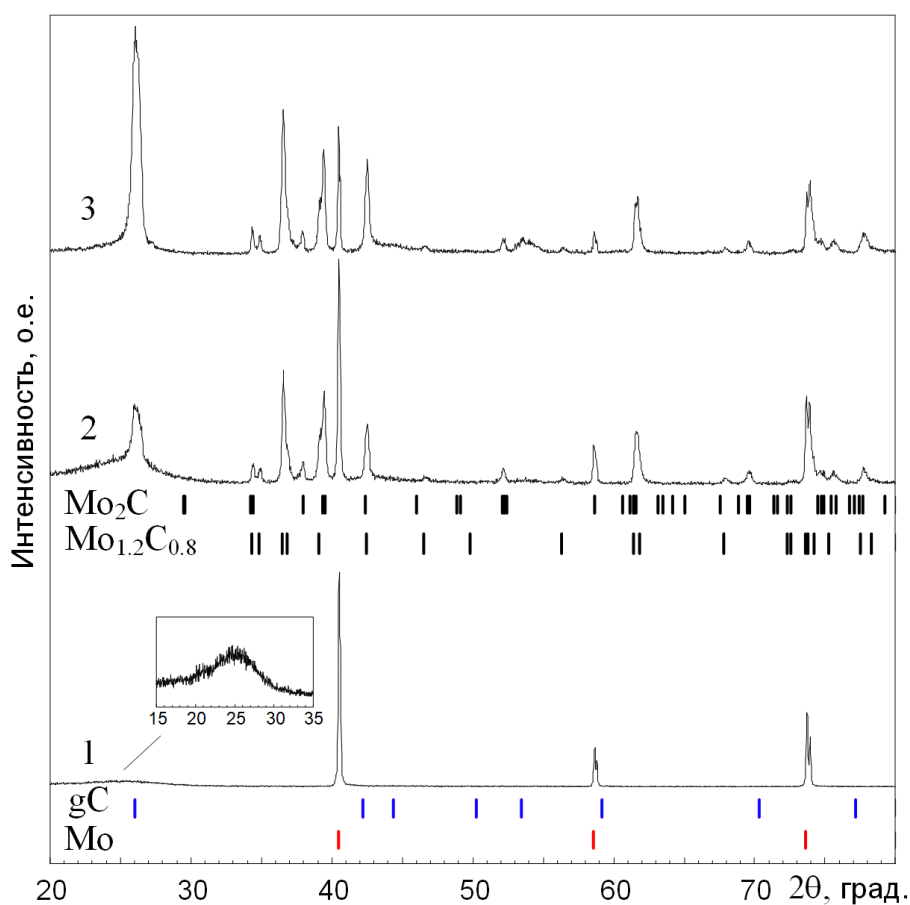


Рисунок 3.27 - Типичные рентгеновские дифрактограммы продуктов электродугового синтеза в системе с молибденом и углеродом: 1. дифрактограмма смеси порошка молибдена и рентгеноаморфного углерода; 2. дифрактограмма, продукта, полученного при силе тока 90 А, 3. дифрактограмма продукта, полученная при силе тока 200 А.

Ввиду наличия в продуктах синтеза как аморфной, так и кристаллической составляющих, и кроме того, ввиду значительного различия атомных масс

химических элементов, входящих в состав кристаллических фаз, проведение количественного рентгенофазового анализа значительно затруднено. Добиться приемлемой точности можно, вероятно, построением эталонных зависимостей интенсивностей дифракционных максимумов от соотношения масс компонентов продуктов, однако для этого требуются эталонные порошки, аналогичные кристаллическим фазам в составе продуктов синтеза. В этой связи на рисунке 3.28. представлены не зависимости фазового состава продуктов, а зависимости относительных интенсивностей главных дифракционных максимумов каждой фазы от силы тока разрядного контура. Также на рисунке представлена зависимость степени кристалличности (как функция того же регулируемого параметра процесса синтеза – силы тока). На рисунке 3.28. видно, при силе тока от ~90 А до ~165 А главный дифракционный максимум принадлежит фазе кубического молибдена, при этом при силе тока 200-220 А интенсивность этого максимума значительно снижается до величины ~10 %.

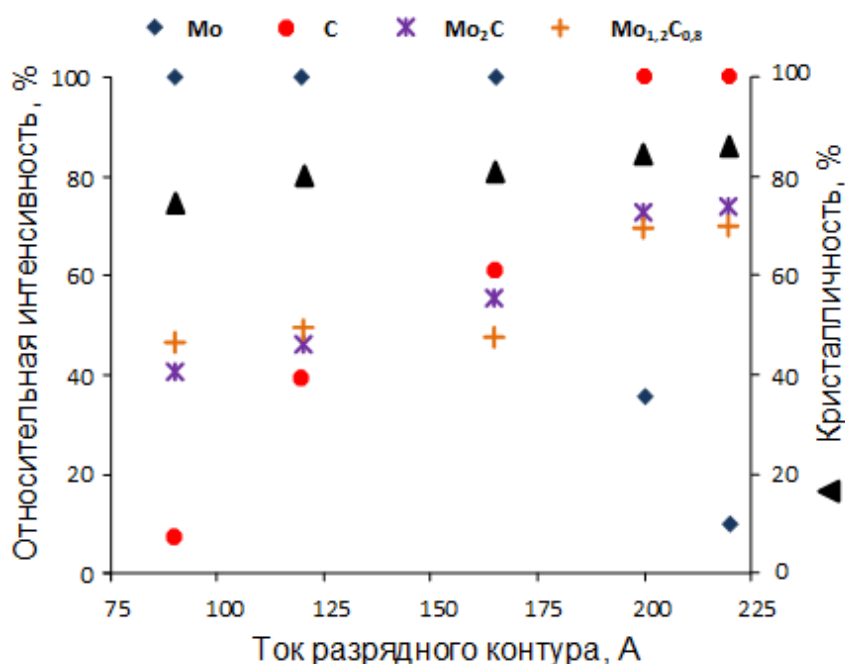


Рисунок 3.28 - Зависимости относительной интенсивности главных дифракционных максимумов кристаллических фаз в составе продуктов от силы тока разрядного контура

Практически на всем интервале возрастает относительная интенсивность главного максимума фазы графита, достигая 100 % при силе тока ~200 – 220 А. Такой

характер зависимости можно объяснить кристаллизацией большей части аморфного углерода с образованием фазы графита при большей силе тока, соответственно и большей энергии дуги. Кроме того, при большей силе тока более интенсивно проходит процесс эрозии анода с переносом части его массы в продукт синтеза. В этой связи, изменение относительной интенсивности главного максимума графита представляется обоснованным, ожидаемым; кроме того, эти данные согласуются с изменением степени кристалличности: в результате воздействия разряда с большей силой тока синтезируется продукт с более высокой степенью кристалличности. Интенсивности основных дифракционных максимумов фаз карбидов молибдена возрастают при увеличении силы тока разрядного контура от 90 А до 200-220 А. Этот результат представляется закономерным ввиду роста количества энергии и плотности потока энергии с ростом силы тока и переработке большей доли исходного молибдена в его карбиды.

По данным растровой электронной микроскопии, в продуктах синтеза можно выделить три основных типа объектов (рисунок 3.29). Объекты первого типа представляют собой углеродные волокна с продольными размерами порядка 100 мкм и поперечными до 30-40 мкм, вероятно, соответствующие фазе графита. Объекты второго типа – это агломераты относительно крупных (несколько микрометров) кристаллов, содержащих преимущественно молибден; соответственно, данные объекты вероятнее всего представляют кубическую фазу молибдена. Объекты третьего типа представляют собой углеродные волокна, с включениями, содержащими молибден. В ходе электроразрядного процесса, молибден взаимодействовал с углеродом в виде волокон, тем самым внедряясь в их тело при формировании фаз карбида молибдена. Соответственно микроразмерная фракция карбида молибдена в рассматриваемой серии экспериментов представлена композитом, состоящим из графитовых волокон с включениями в их объем фаз карбида молибдена.

По данным энергодисперсионного анализа, проведенного не менее 20 раз, образцы содержат до 66 % (масс) углерода, до 24 % (масс) молибдена и до 7 % (масс) кислорода, а также до 2-3 % (масс) примесей. Наличие загрязняющих

примесей в количестве до 2-3 % (масс) представляется естественным ввиду их наличия в исходном углеродном волокне, а также ввиду возможного попадания в продукт загрязнений в виде материала токоведущих зажимов и их электрической изоляции в составе разрядного контура. Также следует отметить, что явных качественных отличий в химическом составе продуктов синтеза, полученных при различной силе тока разрядного контура методом энергодисперсионного анализа не было обнаружено. Также не было обнаружено явных морфологических особенностей, которые отличают образцы, полученные при различной силе тока.

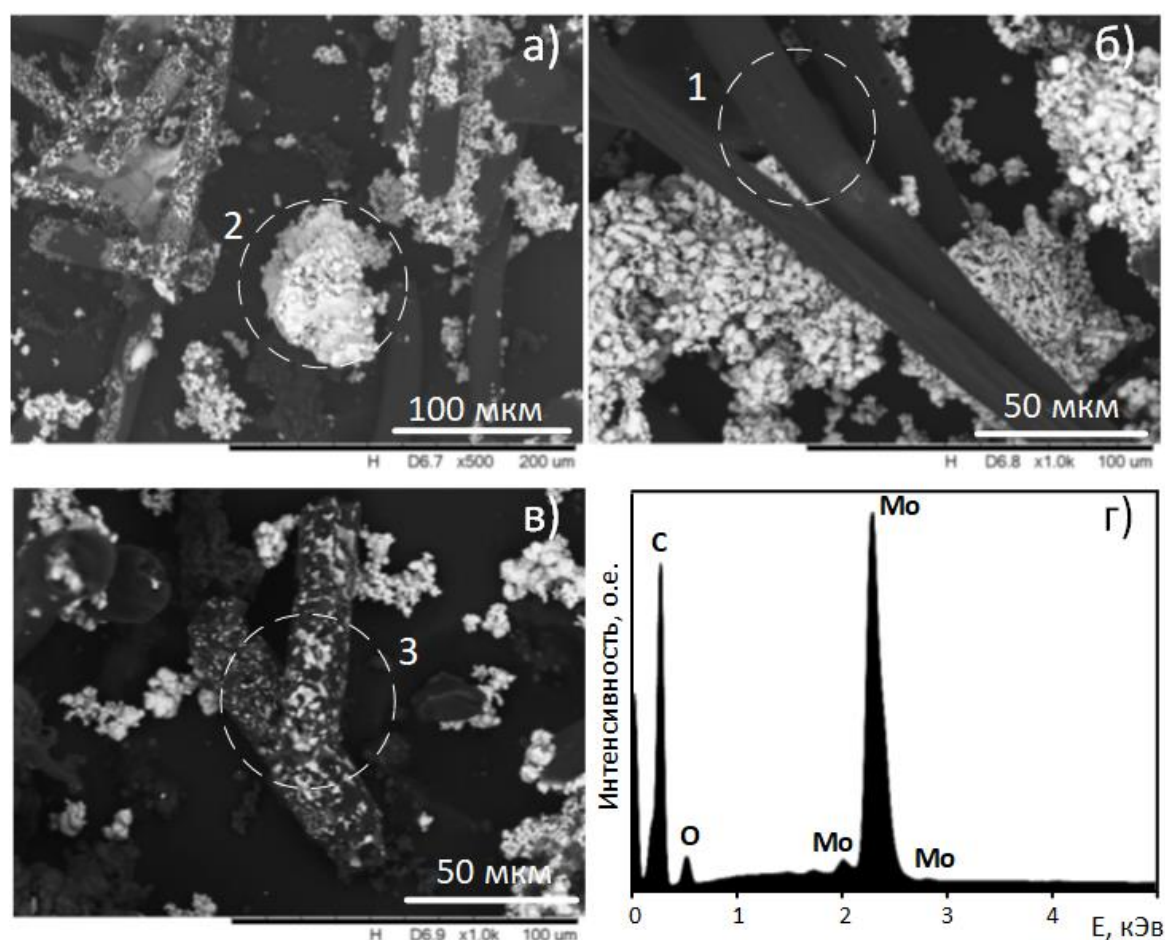


Рисунок 3.29 - Типичные снимки продуктов синтеза (а, б, в), и энергодисперсионный спектр (г).

Таким образом, путем использования углеродных микроразмерных волокон в качестве исходного сырья для синтеза можно получить продукт синтеза, содержащий волокна с графитовой структурой, модифицированные включениями кристаллических фаз карбида молибдена. При этом увеличением силы тока

разрядного контура, соответственно, и увеличением как количества подведенной энергии, так и плотности потока энергии, можно добиться минимизации в составе продукта исходного молибдена путем его переработки с получением кристаллических фаз карбида молибдена.

3.2.4. Исследование влияния продолжительности плазменной обработки сырья, содержащего микро и нано-размерные частицы молибдена, на фазовый состав продукта синтеза

Серия экспериментов проводилась с использованием смесей порошков молибдена и графита в массовом соотношении $\text{Mo}:\text{C}=3:1$. Использовалось два типа исходного порошка молибдена: коммерческий порошок со средним размером частиц 1-5 мкм и чистотой 99,95 % (Raw Material Store, Китай), а также материал, содержащий наноразмерную и субмикронную фракцию (полученный методом электровзрыва проводников, получен от сотрудников отделения естественных наук Томского политехнического университета). Во всех экспериментах использовалось по 0,5 г смесей. В сериях экспериментов изменялась продолжительность поддержания дугового разряда от 5 до 20 секунд. Ток разрядного контура устанавливался на уровне 165 А. Использовался катод с диаметром полости 21 мм, высотой 30 мм, анод - в виде графитового стержня с диаметром 8 мм. Всего проведено 13 экспериментов. Температура внешней стенки катода в серии экспериментов изменялась от $\sim 600^\circ\text{C}$ до $\sim 1100^\circ\text{C}$. Средняя в серии экспериментов плотность потока энергии составила $\sim 10,9 \text{ Вт/мм}^2$. Количество подведенной энергии в серии изменялся от $\sim 18,2 \text{ кДж}$ до $\sim 80,5 \text{ кДж}$.

По данным рентгеновской дифрактометрии, фазовый состав полученных продуктов качественно не отличается от идентифицированного ранее: во всех продуктах синтеза идентифицируются 4 кристаллические фазы: кубическая фаза молибдена Mo , графит gC , карбид молибдена Mo_2C и карбид молибдена $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ (рис. 3.30, 3.31). Согласно построенным зависимостям относительных интенсивностей главных дифракционных максимумов кристаллических фаз продуктов от количества подведенной энергии (рис. 3.32), можно выделить две характерные зоны. На рисунке 3.32а видно, что диапазоне количества подведенной

энергии до ~30-35 кДж, главный на дифрактограммах максимум принадлежит кубической фазе молибдена; при этом на этом интервале происходит рост интенсивностей максимумов обеих фаз карбидов молибдена и графита.

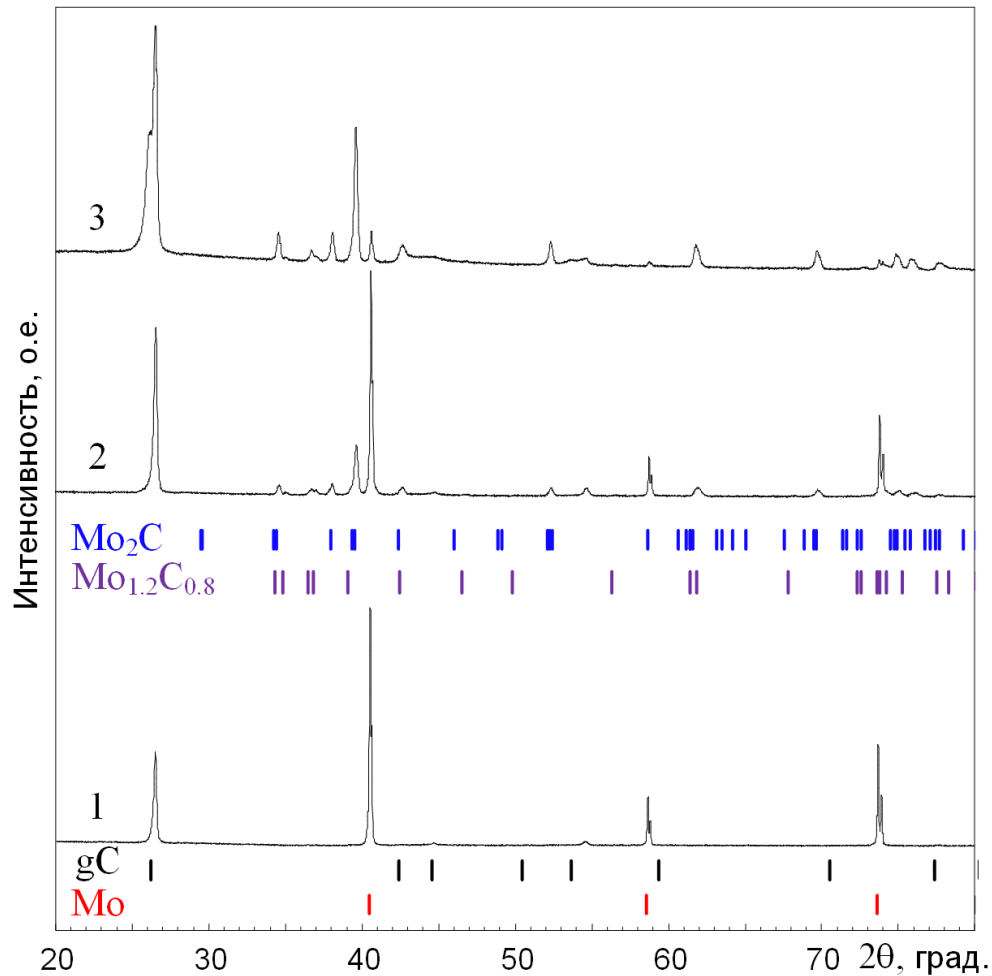


Рисунок 3.30 - Типичные картины рентгеновской дифракции продукта синтеза, полученного при использовании исходного коммерческого микронного порошка молибдена: 1. Исходная смесь, 2. Продукт, полученный при наименьшей энергии в серии экспериментов, 3. Продукт, полученный при наибольшей энергии в серии экспериментов.

Рост интенсивностей максимумов фаз карбида молибдена свидетельствует об увеличении их долей в процессе синтеза; рост интенсивности максимума, соответствующего графиту также свидетельствует о росте его доли с увеличением количества подведенной энергии, сопровождающегося увеличением массы эрозии анода. На интервале количества подведенной энергии ~40-50 кДж дифракционный максимум становится основным, а интенсивность максимума кубической фазы

молибдена снижается. Интенсивности максимумов фаз карбидов молибдена на этом интервале достигают своих максимумов, и с дальнейшим увеличением количества подведенной энергии их интенсивности снижаются. Также на интервале от ~40-50 кДж до 80 кДж снижается интенсивность максимума кубической фазы молибдена ввиду его расхода в процессе синтеза, а также с ростом массы эрозии графитового анода. При количестве подведенной энергии ~80 кДж относительная интенсивность основного максимума молибдена составляет 18-20 %; таким образом в рассматриваемой системе не удалось снизить содержание кубической фазы молибдена до нуля.

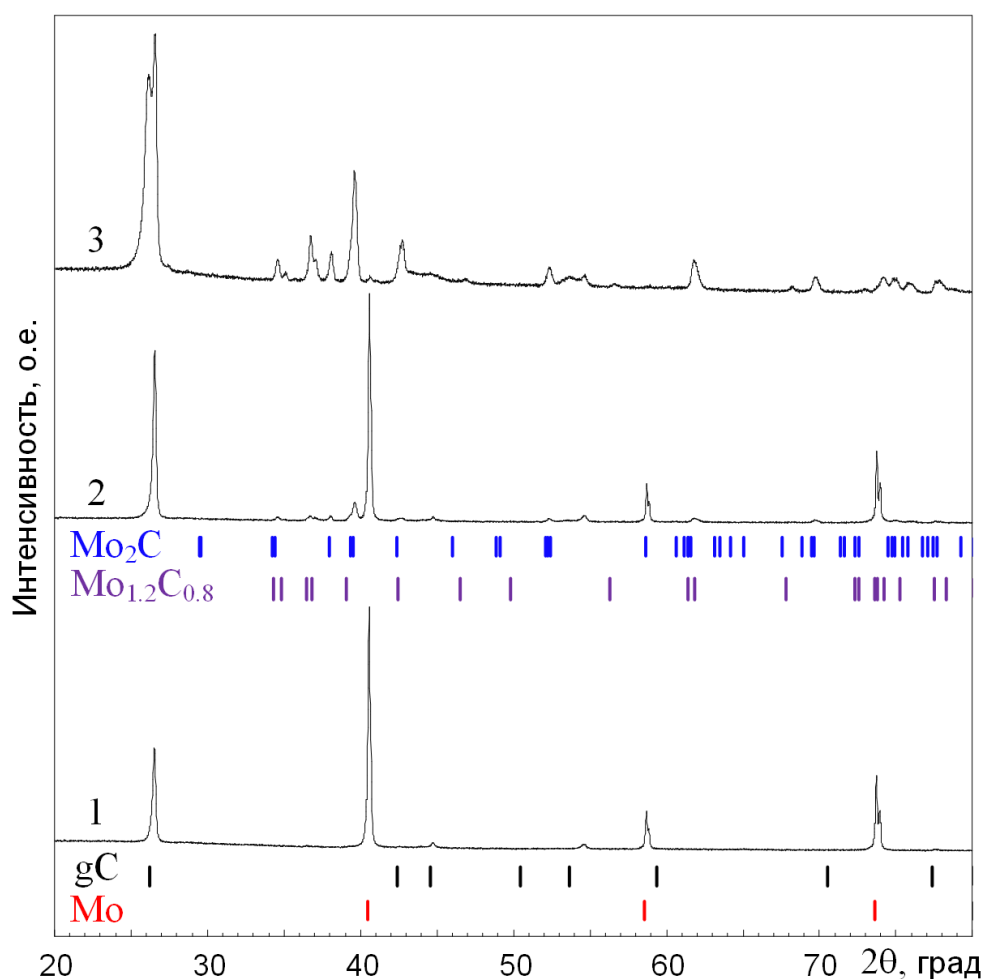


Рисунок 3.31 - Типичные картины рентгеновской дифракции продукта синтеза, полученного при использовании исходного наноразмерного порошка молибдена: 1. Исходная смесь, 2. Продукт, полученный при наименьшей энергии в серии экспериментов, 3. Продукт, полученный при наибольшей энергии в серии экспериментов.

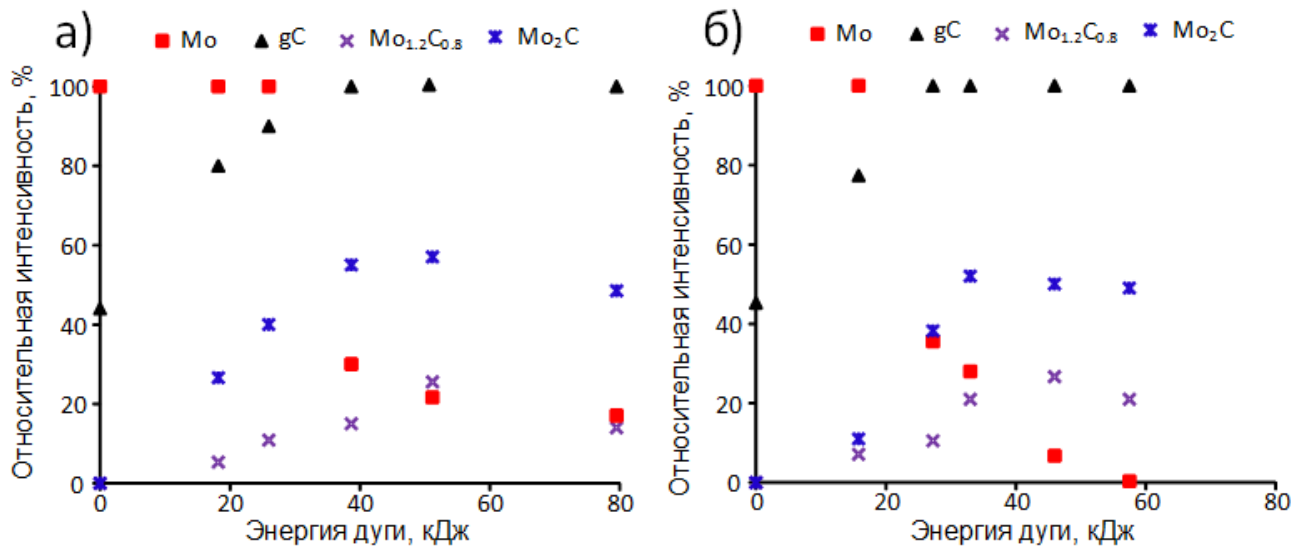


Рисунок 3.32 - Зависимости относительных интенсивностей основных дифракционных максимумов кристаллических фаз в составе продуктов синтеза от количества подведенной энергии: а) при использовании коммерческого микроразмерного порошка молибдена; б) при использовании порошка молибдена, полученного методом электровзрыва проводников (содержащего наноразмерную и субмикронную фракцию).

Как видно на рисунке 3.32, использование более мелкодисперсного порошка молибдена (полученного методом электровзрыва, содержащего наноразмерную и субмикронную фракции), позволяет снизить относительную интенсивность максимумов кубической фазы молибдена практически до нуля, соответственно, практически до нуля снижается и ее доля в составе продукта. Соответственно, для полной переработки исходного молибдена в его карбиды требуется затратить до ~60 кДж энергии, воздействуя дуговым разрядом на исходную смесь массой 0,5 г, содержащую 3 части масс молибдена (состоящего из субмикронной и наноразмерной фракций) и 1 часть масс графита, при плотности потока энергии ~10,9 Вт/мм². Такой результат с одной стороны подтверждает общеизвестные данные о повышении реакционной способности исходных материалов использованием в их составе субмикронных и наноразмерных фракций; с другой – показывает возможность практически полной переработки исходного молибдена с получением кристаллических фаз карбида молибдена разрабатываемым методом с

использованием серийно выпускаемого источника электропитания с рабочим током не менее 165 А.

3.2.4. Особенности химического и фазового состава, морфологии частиц продуктов электродугового синтеза, собранных в различных частях реакционной зоны реактора.

В проведенных экспериментах использовалась исходная смесь коммерческого микроразмерного молибдена со средним размером частиц 1-5 мкм и чистотой 99,95 % (Raw Material Store, Китай) и порошка графита в массовом соотношении $\text{Mo}:\text{C}=3:1$ в количестве 0,5 г. В качестве катода использовался графитовый тигель с диаметром полости 21 мм и высотой 30 мм. Плотность потока энергии составила 10,9 Вт/мм² при силе тока 165 А, и количестве выделившейся энергии ~45 кДж. Полученные материалы собирались с различных частей реакционной зоны: образцы первого типа – это материал, собранный со дна тигля непосредственно в области катодного пятна; образцы второго типа – это материал, собранный со дна тигля за пределами катодного пятна (т.е. с кольцевой поверхности с внутренним диаметром от ~16 мм до 21 мм); образцы третьего типа – это материал, собранный с внутренних стенок катода по всей высоте. По данным рентгеновской дифрактометрии, в образцах первого типа основной кристаллической фазой является графит, при этом в продуктах синтеза также содержатся фазы карбида молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, описанные выше. Отличительной особенностью данного типа продукта является отсутствие в его составе кубической фазы молибдена (в пределах чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии). В образцах второго типа можно идентифицировать все ранее идентифицированные фазы: графит, кубическая фаза молибдена карбиды молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$; при этом интенсивность главного дифракционного максимума фазы Mo_2C почти равна относительной интенсивности главного дифракционного максимума графита. В продуктах третьего типа главной кристаллической фазой является кубический молибден, также присутствует фаза графита и фазы карбидов молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, причем интенсивность главного максимума фазы Mo_2C выше относительной интенсивности главного

максимума графита. Кроме того, характерной особенностью дифрактограмм образцов третьего типа является наличие следов максимумов на углах 26-27 град, не принадлежащих основным обозначенным кристаллическим фазам. Визуально установлено, что на поверхности стенок катода (с высотой стенок полости 30 мм) условно можно выделить две зоны: выше половины и ниже половины, различающиеся текстурой поверхности и оттенком черно-серого цвета. Вероятно, в области наиболее близкой к горловине тигля кислород воздуха оказывает влияние на процессы синтеза и кристаллизации. В этом случае, не идентифицированные следы, вероятно, могут принадлежать оксидам, нитридам, оксинитридам молибдена, формирующимся присутствующим в незначительных количествах. Обозначенные различия в фазовом составе продуктов синтеза, собранных в разных частях реакционной зоны можно объяснить неравномерностью распределения температурного поля, образующегося в результате горения дугового разряда. Образцы первого типа получены в зоне катодного пятна, т.е. в области наибольших температур из рассматриваемых и наибольшей концентрации атомов углерода за счет их переноса с анода на катод в процессе горения разряда. По этим причинам, образцы третьего типа характеризуются фазовым составом, в котором полностью перерабатывается исходный молибден с образованием его карбидов и доминирует фаза графита. Образцы второго типа получены при диапазоне температур несколько меньше и за пределами зоны повышенной концентрации атомов углерода; в этой связи в образцах второго типа в значительных количествах содержится кубическая фаза молибдена; при этом и относительная интенсивность дифракционных максимумов фаз карбида молибдена сравнима с относительной интенсивностью главного дифракционного максимума. В образцах третьего типа, собранных со стенок катода, как и в продуктах, полученных при наибольшей удаленности от зоны инициирования разряда, и находящихся, очевидно, при менее высоких температурах, основной фазой является кубический молибден. При этом, как отмечено выше, в образцах третьего типа, судя по картинам дифракции, могут присутствовать кроме обозначенных фаз графита, молибдена и карбидов молибдена также и другие кристаллические фазы. Содержание фазы графита из

рассматриваемых образцов минимально, вероятно, в том числе ввиду окисления углерода в этой области с образованием газообразных CO и CO₂.

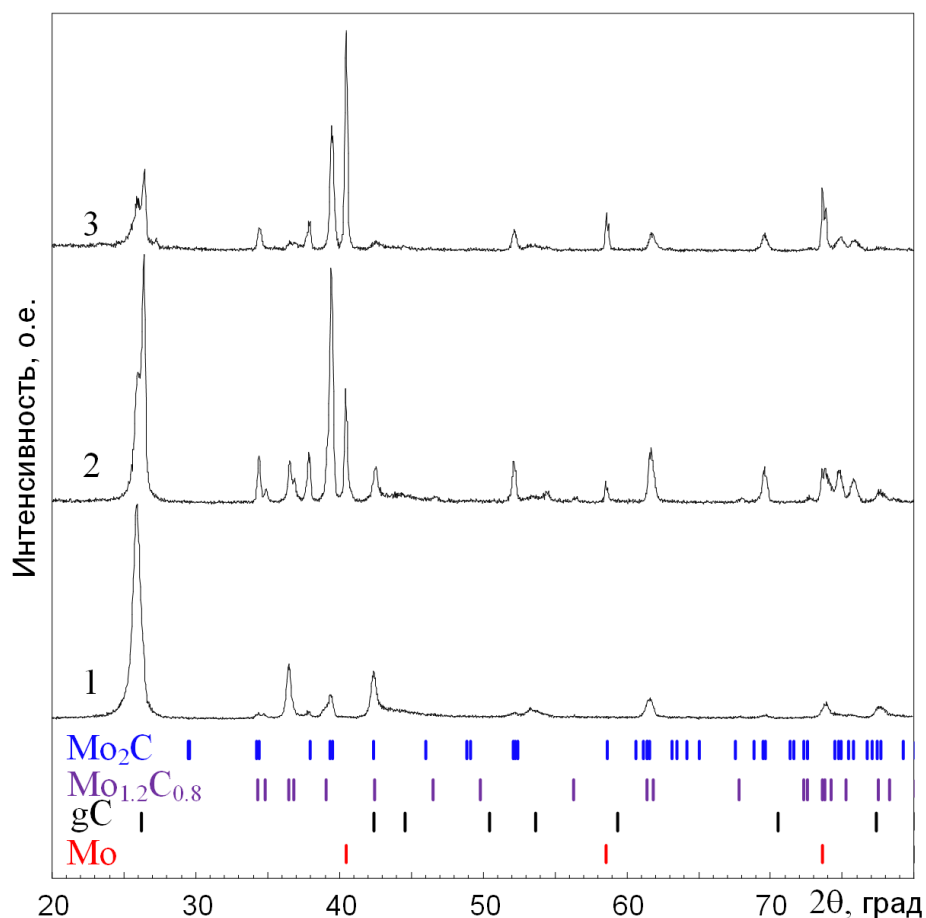


Рисунок 3.33 - Типичные картины рентгеновской дифракции продуктов электродугового синтеза в системе с молибденом и углеродом, собранных в различных частях реакционной зоны: 1. непосредственно с области катодного пятна на дне графитового тигля; 2. со дна тигля за пределами катодного пятна, 3. со стенок тигля.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (в режиме фазового контраста) совмещенной с энергодисперсионным анализом химического состава выявлены особенности трех типов полученных образцов (рисунок 3.34). 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, содержащие молибден (2). Согласно представленным ранее данным, это частички можно идентифицировать как карбиды молибдена.

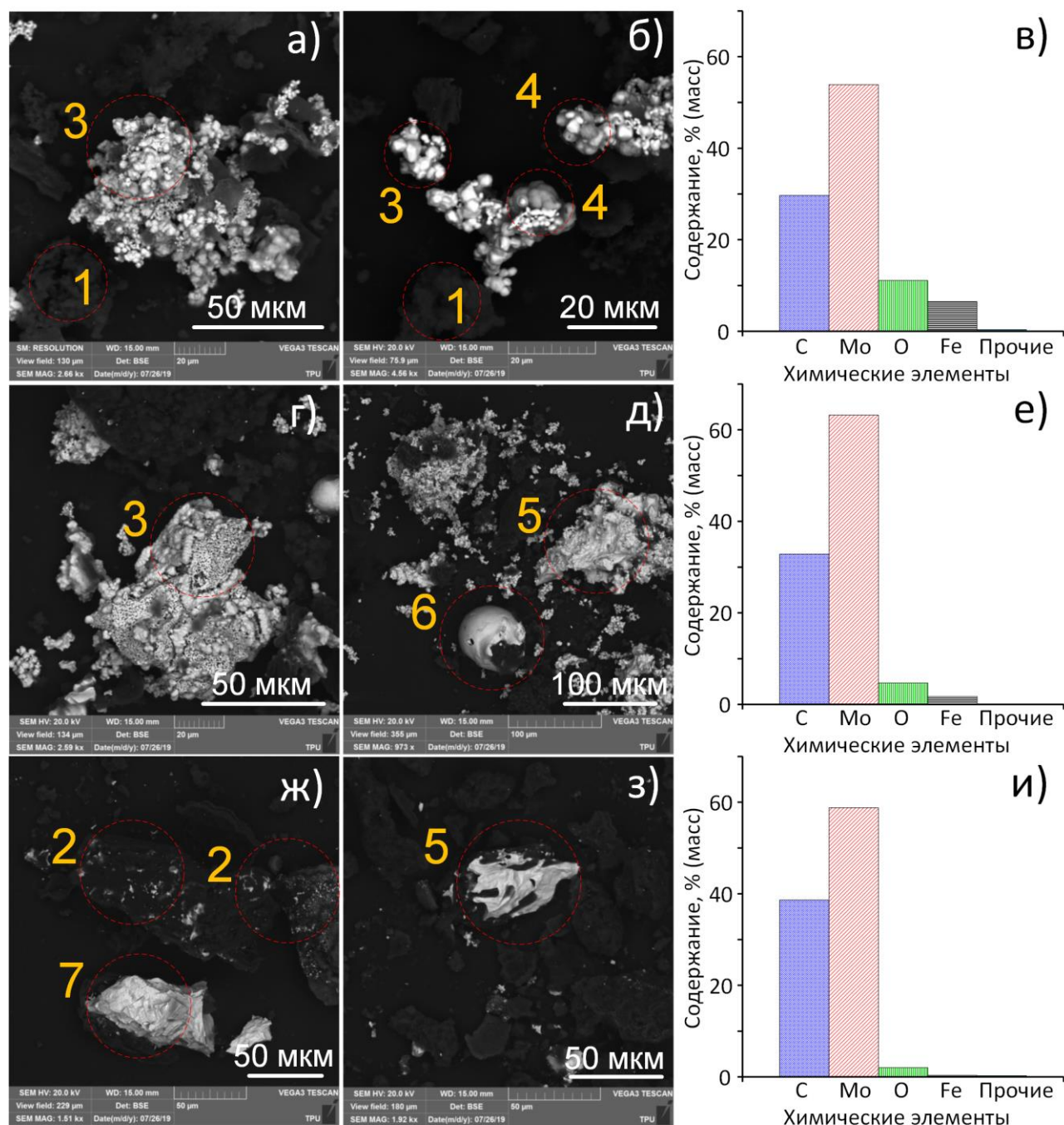


Рисунок 3.34 - Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа основных микроразмерных морфологических типов продуктов электродугового синтеза в системе с молибденом и углеродом: а, б, в – образцов, собранных непосредственно с области катодного пятна на дне графитового тигля; г, д, е – образцов, собранных со дна тигля за пределами катодного пятна; ж, з, и – образцов, собранных со стенок тигля.

Идентифицируются скопления кристаллов с размером порядка несколько микрометров, идентифицированных ранее как скопления частиц фаз карбидов

молибдена (3). Скопления (3) типично обнаруживаются во всех продуктах синтеза. 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 частичками являются объекты (5), состоящие практически полностью из молибдена, судя по данным энергодисперсионного анализа. Эти частички характеризуются оплавленными формами (5), в некоторых случаях близкими к сферическим (6); размеры данных частиц достигают порядка 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. Характерными объектами, состоящими из углерода и молибдена и содержащимися преимущественно в продуктах, собранных с области катодного пятна являются частицы (7) с размерностью до ~100 мкм, плоскими ровными гранями и признаками сколов. Согласно усредненным данным (по не менее 18-20 измерениям на каждом образце), продукты состоят в основном из молибдена, углерода, кислорода, железа и следов других химических элементов (алюминий, кремний, кальций, сера и др.). 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 является нормой для всех порошковых материалов ввиду возможного содержания адсорбированного кислорода воздуха; 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. **В этой связи представляется целесообразным сбор продуктов синтеза со дна тигля катода и с нижней половины стенки катода.**

3.3. Выводы об основных закономерностях и возможности синтеза кристаллических фаз карбидов вольфрама и молибдена безвакуумным электродуговым методом

Согласно представленным в разделе 3.1 данным можно утверждать о возможности синтеза карбидов вольфрама разработанным безвакуумным электродуговым методом. В разделе установлены пороговые значения значимых управляемых параметров процесса и конструкции разрядного контура, которые обеспечивают смещение реакции в сторону карбидообразования в условиях формирования автономной газовой среды и достижения эффекта самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха. Основную роль в этом процессе играет высота стенок катода (при заданном его диаметре, вольтамперных характеристиках разряда): более 30 мм достаточно для обеспечения карбидообразования в рассматриваемой системе (при силе тока разрядного контура до 200 А, диаметре полости катода до 20-22 мм). Также важным параметром является плотность потока энергии, которая обеспечивает расход всей массы исходного сырья в процессе синтеза при достижении достаточной величины для заданного материала. Отдельно следует отметить возможность использования низкосортного исходного сырья, в частности, вольфрамового рудного концентрата для синтеза карбидов вольфрама. Также следует отметить, что полученные образцы порошков карбида вольфрама прошли апробацию в качестве носителей катализатора для процесса углекислотной конверсии метана (утилизации CO_2).

По совокупности представленных в разделе 3.2. данных можно сделать вывод о возможности получения порошков, содержащих кристаллические фазы карбида молибдена безвакуумным электродуговым методом. При этом установлено, что на фазовый состав продуктов синтеза оказывают значительное влияние плотность потока энергии, количество подведенной энергии, соотношение масс молибдена и

углерода в составе исходной смеси. Использование порошка молибдена, содержащего субмикронные и наночастицы позволяет снизить количество подведенной энергии, требующейся для полной переработки исходного молибдена до величины ~ 60 кДж при воздействии дугового разряда на исходную смесь массой 0,5 г (с соотношением масс $\text{Mo}:\text{C}=3:1$) при плотности потока энергии $\sim 10,9$ Вт/мм². В продуктах синтеза идентифицируются частицы с различной морфологией и размерами от единиц нанометров до десятков микрометров. Установлено, что для предотвращения попадания примесей целесообразно производить отдельный сбор продуктов в различных частях реактора: продукт с наименьшим количеством примесей (оксидов металлов, железа) располагается на дне катода. Синтезированные наноразмерные частицы в углеродной графитоподобной матрице, судя по литературным данным, могут быть полезными при создании катализаторов на основе карбида молибдена. Согласно предварительным данным, получаемые разработанным безвакуумным электродуговым методом материалы на основе карбида молибдена проявляют каталитическую активность в реакциях получения водорода из воды не ниже, чем материалы схожего химического и фазового состава, полученные другими методами. Дальнейшие экспериментальные исследования в области оценки потенциала использования получаемых безвакуумным электродуговым методом материалов на основе карбидов молибдена для создания катализаторов процессов электрохимического разложения воды начаты в 2020 году и продолжаются в настоящее время [269, 270].

Представленные результаты и первичная оценка энергоэффективности безвакуумного электродугового метода показывают, что разработанный подход позволяет практически на порядок снизить количество потребляемой энергии непосредственно на процесс синтеза за счет ликвидации стадии вакууммирования. Кроме того, за счет отказа от ряда узлов и деталей газовой системы косвенно происходит экономия ресурсов (сырьевая себестоимость установки снижается в 2-3 раза) и энергии, необходимых на производство этих элементов, их монтаж, обслуживание, утилизацию.

Основные результаты, представленные в третьей главе, опубликованы в отечественных и зарубежных журналах [269-278].

ГЛАВА 4. Синтез порошковых материалов на основе карбидов переходных металлов IV-V групп (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) безвакуумным электродуговым методом.

4.1. Разработка научно-технических основ экспериментального метода получения карбида титана с использованием различных исходных реагентов

4.1.1. Обоснование актуальности разработки научно-технических основ нового метода синтеза карбида титана

Карбиды титана являются важными материалами в различных областях науки и техники. Карбиды титана проявляют важные физико-механические свойства, в т.ч. сверхтвердость, высокую износостойкость, тугоплавкость при относительно низкой плотности [279-280]. Такой комплекс свойств обеспечил ценность карбида титана в ряде отраслей, в том числе в обрабатывающей и аэрокосмической промышленности. В последние годы также появляются сообщения о важности материалов на основе карбида титана для создания электрохимических накопителей энергии, суперконденсаторов, а также для производства катализаторов [281-285]. Кроме того, в последние годы активно обсуждается вопрос роли карбида титана и других карбидов переходных металлов в создании поглотителей (а именно, в составе селективных газовых фильтров) углекислого газа из воздуха [286-287]. В этой связи развитие методов получения карбидов титана представляется актуальной задачей для создания ряда перспективных технологий. Существует множество методов получения карбида титана: карботермическое восстановление [288], механосинтез [289], горение в автоклаве [290], электровзрыв проводников [291], метод лазерной абляции [292, 293], метод левитации Гуэна-Миллера [294], метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [295-296], воздействие плазменного потока на исходные вещества, содержащие титан и углерод [297-298]. Важными вопросами развития методов получения карбида титана являются удешевление производства и получение новых материалов, для чего применяют различные подходы, например, используют в качестве источника углерода различные отходы [299] или

возобновляемые биоресурсы [300]. Относительно простым методом получения карбида титана является электродуговой [301], одним из важных путей его упрощения и удешевления является реализация процесса при атмосферном давлении. Также следует отметить, что несмотря на значительный объем проведенных исследований во всем мире в отношении методов получения и изучения структуры и свойств различных материалов на основе карбида титана, интерес к системе «титан – углерод» сохраняется и сегодня, в том числе, ввиду известных перспектив карбида титана как одного из основных компонентов получения относительно новых биоморфных материалов [302], а также новейших высокоэнтропийных карбидов [303]. Таким образом, можно сделать вывод высокой актуальности вопроса разработки новых простых в реализации методов получения карбидов титана, а также материалов на его основе. В этой связи разрабатываемый безвакуумный электродуговой метод представляется подходящей основой для создания научной-технических основ будущих технологий получения материалов в системе с титаном и углеродом. Возможность успешного синтеза карбида титана с учетом известных данных о системе «титан углерод» [304], а также с учетом представленных во второй и третьей главах настоящей работы данных, а также в ранее опубликованных статьях, - можно считать высоковероятной.

4.1.2. Получение кубического карбида титана в экспериментальном безвакуумном плазмохимическом реакторе

Заявленным методом проведено две серии экспериментов, в которых изменялась длительность горения дугового разряда, серии отличались массовым соотношением порошков титана и углерода (графита) в исходной смеси $Ti:C = 4:1$ и $Ti:C=2:1$. Всего в каждом эксперименте использовалось 0,6 г смеси титана и углерода. На источнике питания устанавливалась сила тока, равная 165 А. Продолжительность процесса изменялась от 5 с до 20 с. При максимальной длительности поддержания дугового разряда выделялось до ~ 110 кДж энергии при плотности потока энергии до $17,1$ Вт/мм².

Полученные в системе с титаном и углеродом материалы анализировались методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, медная трубка),

растровой электронной микроскопии (Vega 3 SBU Tescan с приставкой Oxford X-Max-50 для проведения энергодисперсионного анализа), просвечивающей электронной микроскопии JEOL JEM 2100 F.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 4.1) в исходной смеси порошков титана и углерода однозначно идентифицируются две кристаллические фазы, обозначенные на рисунке (титан αTi , и графит gC).

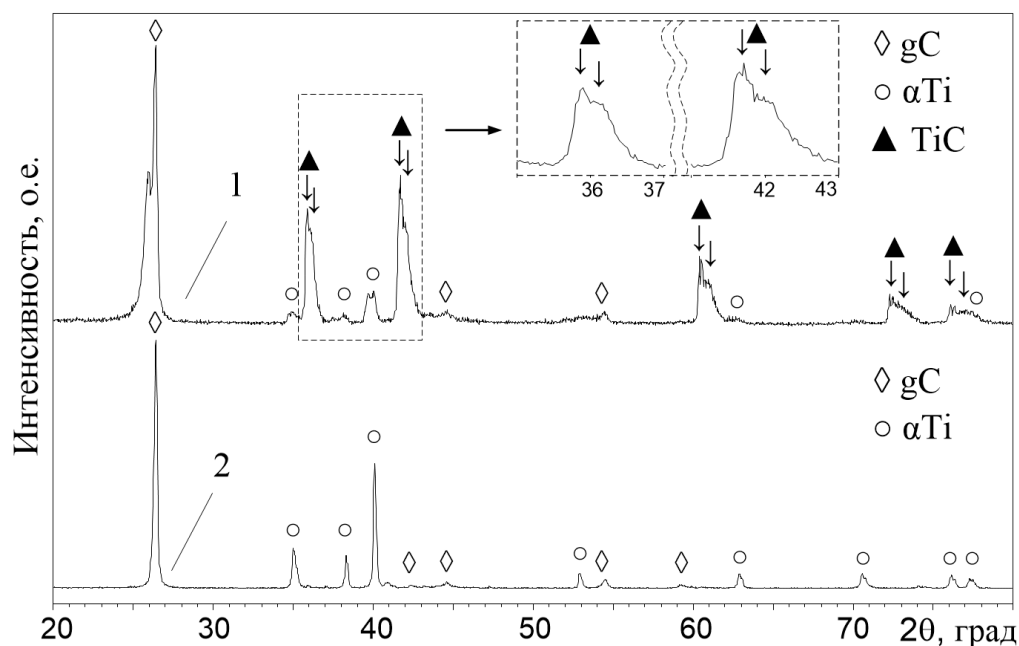


Рисунок 4.1 - Картины рентгеновской дифракции: типичного продукта синтеза (1) и исходной смеси порошков титана и графита (2)

В типичном продукте синтеза можно также идентифицировать образовавшуюся фазу карбида титана TiC с кубической решеткой. Фазе карбида титана соответствует серия из пяти явно выраженных дифракционных максимумов. На увеличенной области дифрактограммы видна асимметрия дифракционных максимумов: со стороны больших углов максимум характеризуется плавным спадом интенсивности. Такая форма дифракционных максимумов может быть свидетельством наличия карбида титана TiC_y переменного состава, параметр решетки которого растет с увеличением доли углерода в области гомогенности от $\text{TiC}_{0.5}$ до $\text{TiC}_{1.0}$. Можно предположить, что в продукте доминирует стехиометричный карбид титана $\text{TiC}_{1.0}$, которому соответствует наибольший параметр решетки ($4,32 \text{ \AA}$), и, соответственно, принадлежащие этой структуре

максимумы видны на картине дифракции со стороны меньших углов. В пределах международной базы данных PDF4+ данной структуре наиболее близко соответствует карточка эталона ICDD №04-003-6209 ($a=4,32 \text{ \AA}$). По данным рентгеноструктурного анализа серии образцов определен диапазон параметров решетки, соответствующий кубической фазе (фазам) TiC_y , который составил от $\sim 4,28 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$ до $\sim 4,32 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$. Данный интервал охватывает практически всю область гомогенности кубического карбида титана TiC_y согласно известным сведениям о диаграмме состояний «Ti-C». При этом зависимостей диапазона параметров решетки кубической структуры от количества подведенной энергии в сериях экспериментов от количества подведенной энергии не выявлено. Вероятно, широкий диапазон параметров решетки получаемой фазы карбида титана переменного состава может быть следствием высокого градиента температурного поля, создаваемого столбом дугового разряда, а также неравномерным распределением плотности атомов углерода в связи с процессом эрозии анода. По данным о массе анодов до эксперимента и после него, установлено, что масса эрозии анода сравнима с массой смеси исходных реагентов, практически линейно растет с $\sim 0,10 \text{ г}$ до $\sim 0,55 \text{ г}$ с увеличением продолжительности горения дугового разряда с 5 с до 20 с. С этим же процессом переноса части массы анода в продукт синтеза может быть связано раздвоение основного максимума графита, положение которого типично для большинства углеродных графитоподобных фаз, что в свою очередь, может свидетельствовать о наличии в продукте фаз графита с несколько отличающимися параметрами решетки. Видимо, одна из этих двух фаз является недорасходованным исходным реагентом, вторая – представляет продукт эрозии анода.

Важным параметром рассматриваемой системы является количество подведенной энергии, которое позволяет влиять на фазовый состав порошкового продукта синтеза, как это видно на рисунке 4.2. В типичном продукте синтеза, как отмечено выше, содержится три кристаллические фазы: графит gC , титан αTi и кубический карбид титана TiC (TiC_y). Согласно количественному рентгенофазовому анализу, с увеличением количества подведенной энергии

снижается доля титана на всем исследуемом интервале, и можно подобрать такой режим работы разрядного контура, при котором весь исходный титан перерабатывается в карбид титана. Судя по полученным данным, содержание исходного титана в продукте синтеза достигает нуля в рассматриваемой системе при количестве подведенной энергии не менее ~ 90 кДж (на 0,6 г смеси исходных реагентов). Доля графита снижается на интервале до ~ 70 кДж, что связано с расходом углерода в процессе синтеза карбида титана. На интервале от ~ 70 кДж до ~ 110 кДж доля графита возрастает, что связано (как уже отмечалось ранее) с переносом массы анода в продукт синтеза в процессе его эрозии, которая существенно превышает необходимое для синтеза карбида титана количество углерода. Соответственно, на интервале до ~ 70 кДж доля карбида титана возрастает в связи с его синтезом, а на интервале от ~ 70 кДж содержание карбида титана снижается в связи с набором массы графита в продукте синтеза. Наибольшая концентрация карбида титана в продукте синтеза составила до ~ 30 % (об.). При этом в образцах, в которых содержание титана снижается практически до нуля, доля графита составляет до ~ 90 % (объемных). Таким образом в дальнейшем требуется выработать подход к выделению из продукта искомой фазы карбида титана или подавить образование примесных фаз (графита).

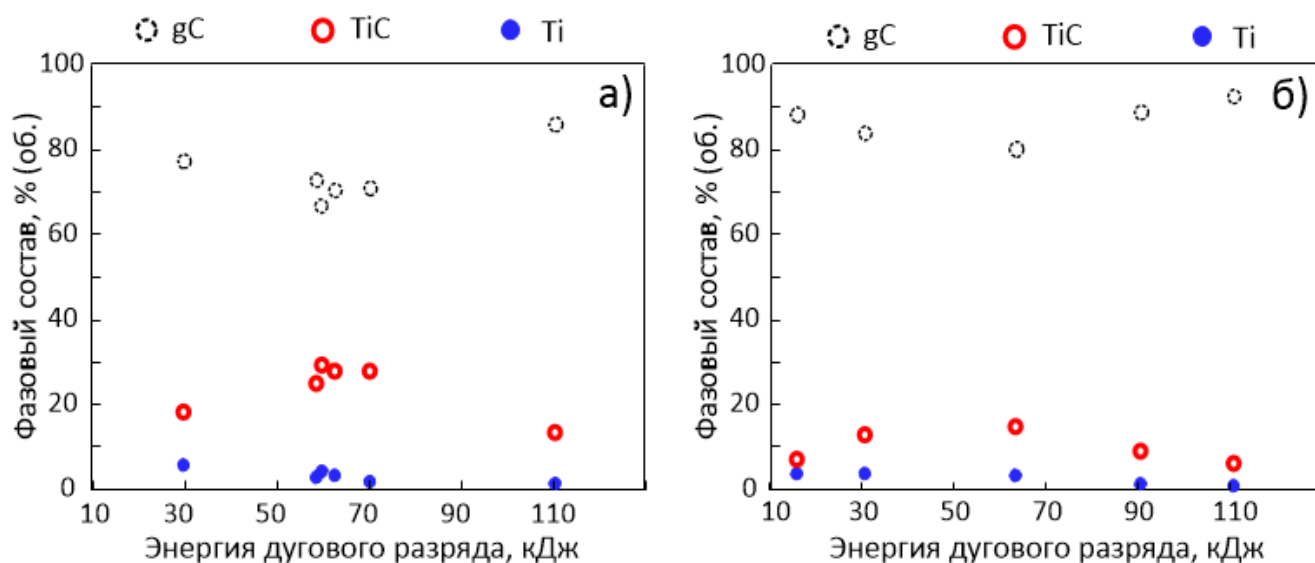


Рисунок 4.2 - Зависимости фазового состава продукта синтеза от энергии дугового разряда: а) при массовом соотношении $Ti:C=4:1$ в исходной смеси; б) при массовом соотношении $Ti:C=2:1$ в исходной смеси

На примере результатов количественного рентгенофазового анализа следует рассмотреть повторяемость экспериментов. Рабочий режим дугового реактора повторялся трижды в целях оценки повторяемости реализуемых процессов синтеза. Как видно на рисунке 4.2 (а) на интервале от ~55 кДж до ~65 кДж результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза, полученных при идентичных исходных настройках работы реактора, отличаются не более чем на ~5%. Такой результат можно считать приемлемым с точки зрения обеспечения повторяемости в сериях проводимых экспериментов.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, в составе продукта синтеза идентифицируется несколько морфологических типов объектов, содержащих титан и углерод, характеризующихся микронным диапазоном размеров, как это видно на рисунке 4.3.

Объекты первого типа характеризуются содержанием титана до 62 % (масс) и формой изометрического габитуса отдельных индивидов, срастающихся в плотные агрегаты (рис. 4.3а). Наиболее часто такие объекты встречаются в образцах, полученных в экспериментах с наименьшим количеством подведенной энергии (до ~30 кДж). На поверхности агрегатов может формироваться «микродуплексная» структура карбида титана (рис. 4.3 б, в), подробно описанная в ряде известных работ [305-306]. Ко второму морфологическому типу отнесены плотные, частично оплавленные кристаллы с размерами порядка ~30-40 мкм, как это видно на рис. 4.3. г, содержащие ~55-62 % (масс титана). К третьему морфологическому типу отнесены агрегаты с размерами 200 мкм и более, содержание в которых титана ниже, чем в частицах первого и второго типов: ~39-45 % (масс), как это видно на рис. 4.3 д; при этом в данных агрегатах также наблюдается и более высокое содержание углерода – до 60 % (масс). Статистически такие объекты встречаются в кадрах чаще в образцах, полученных при большем количестве подведенной энергии, достигая примерно пятидесятипроцентной вероятности принадлежности рассматриваемых объектов к третьему морфологическому типу в образцах, полученных при наибольшей энергии процесса.

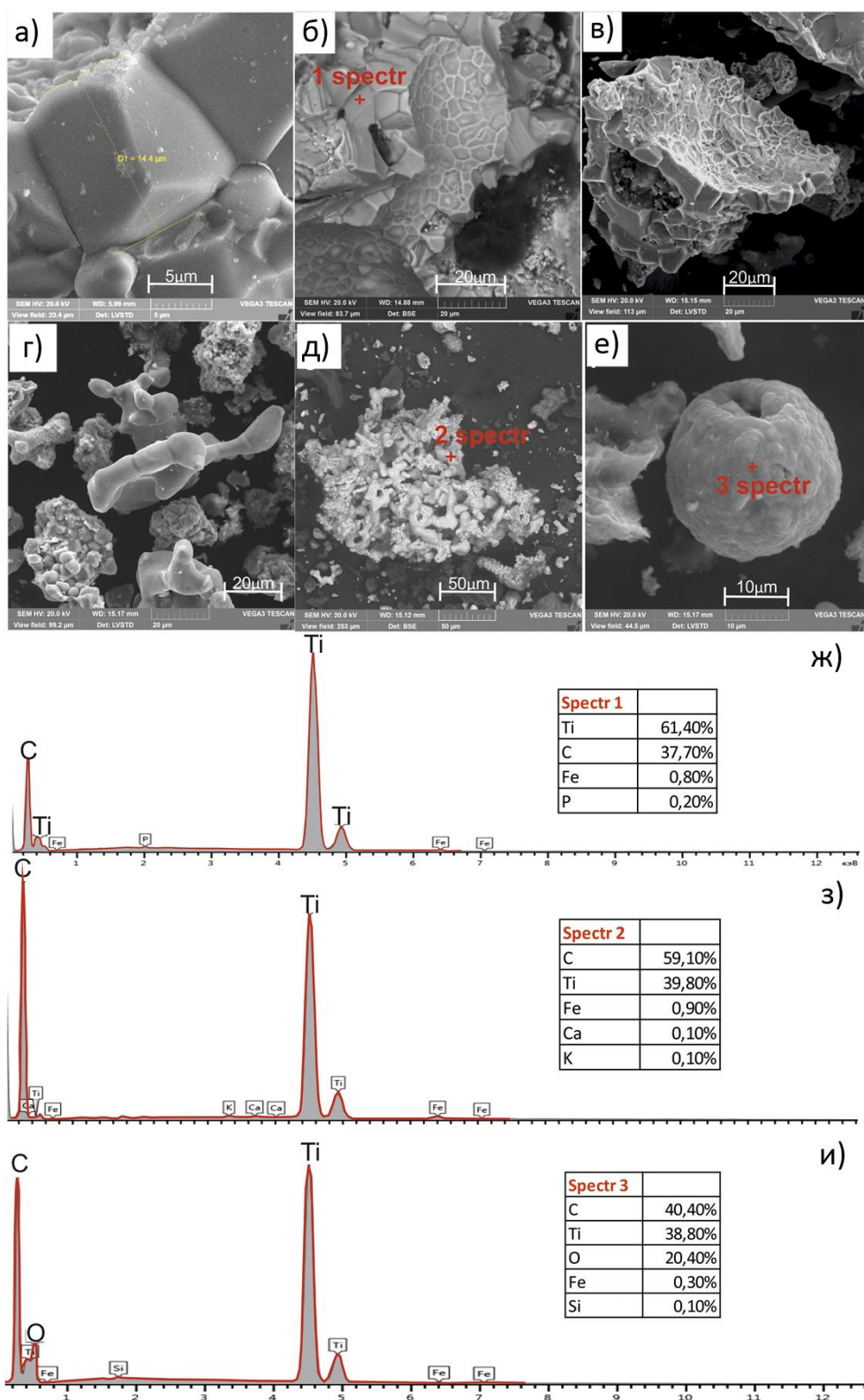


Рисунок 4.3 - Типичные SEM-снимки морфологических типов частиц в продукте электродугового синтеза системы «титан – углерод» (а, б, в, г, д), а также соответствующие энергодисперсионные спектры (е, ж, з).

Данные агрегаты с высокопористой структурой и рыхлой неоднородной поверхностью могут образовываться при спекании частиц карбида титана, что

согласно ранее опубликованным работам, происходит при температурах $\sim 1250-1450^{\circ}\text{C}$ [298]. Также следует отметить, что с ростом количества подведенной энергии увеличивается содержание различных примесей, в частности, железа и никеля, содержание которых может достигать до 5 % (масс). В проведенной серии экспериментов это явление может быть объяснено контактом плазменного факела с токоведущими клеммами.

К четвертому морфологическому типу частиц, содержащих титан и углерод, отнесены сферулы с размерами до $\sim 15-17$ мкм (рис. 4.3д). Отличительной особенностью химического состава данных частиц является наличие значительного количества кислорода. При этом ранее по данным рентгеновской дифрактометрии не обнаружены оксидные или оксинитридные фазы; в тоже время на типичных рентгеновских дифрактограммах присутствуют малоинтенсивные не идентифицированные следы, которые могут соответствовать не обозначенным на рис. 4.1. фазам. Особенность применяемого подхода синтеза, заключающаяся в запирании реакционного объема полого катода потоком газов монооксида и диоксида углерода; возможно не обеспечивается эффект экранирования продуктов синтеза от кислорода воздуха в области горловины тигля-катода, что является причиной наличия в некоторых частицах кислорода. Таким образом, в рассматриваемых образцах идентифицированы объекты в виде сферул, содержащих значительную долю кислорода, которые, вероятно, могли образоваться на границе раздела между изолированной и открытой атмосферной средами. Однако, статистически данные объекты встречаются крайне редко, и по данным рентгеновской дифрактометрии в продуктах синтеза не обнаружены оксидные кристаллические фазы (в пределах точности рентгенофазового анализа).

Субмикронная составляющая типичного продукта синтеза выделена путем приготовления спиртовой суспензии и обработки ее в ультразвуковой ванне с последующим отбором формирующейся на поверхности пленки и нанесении ее на стандартную сетку для удержания образцов в просвечивающем электронном микроскопе. При помощи приставки энергодисперсионного анализа на базе

просвечивающего электронного микроскопа осуществлены поиск и картирование химического состава частиц в составе продукта, содержащих титан (рис. 4.4).

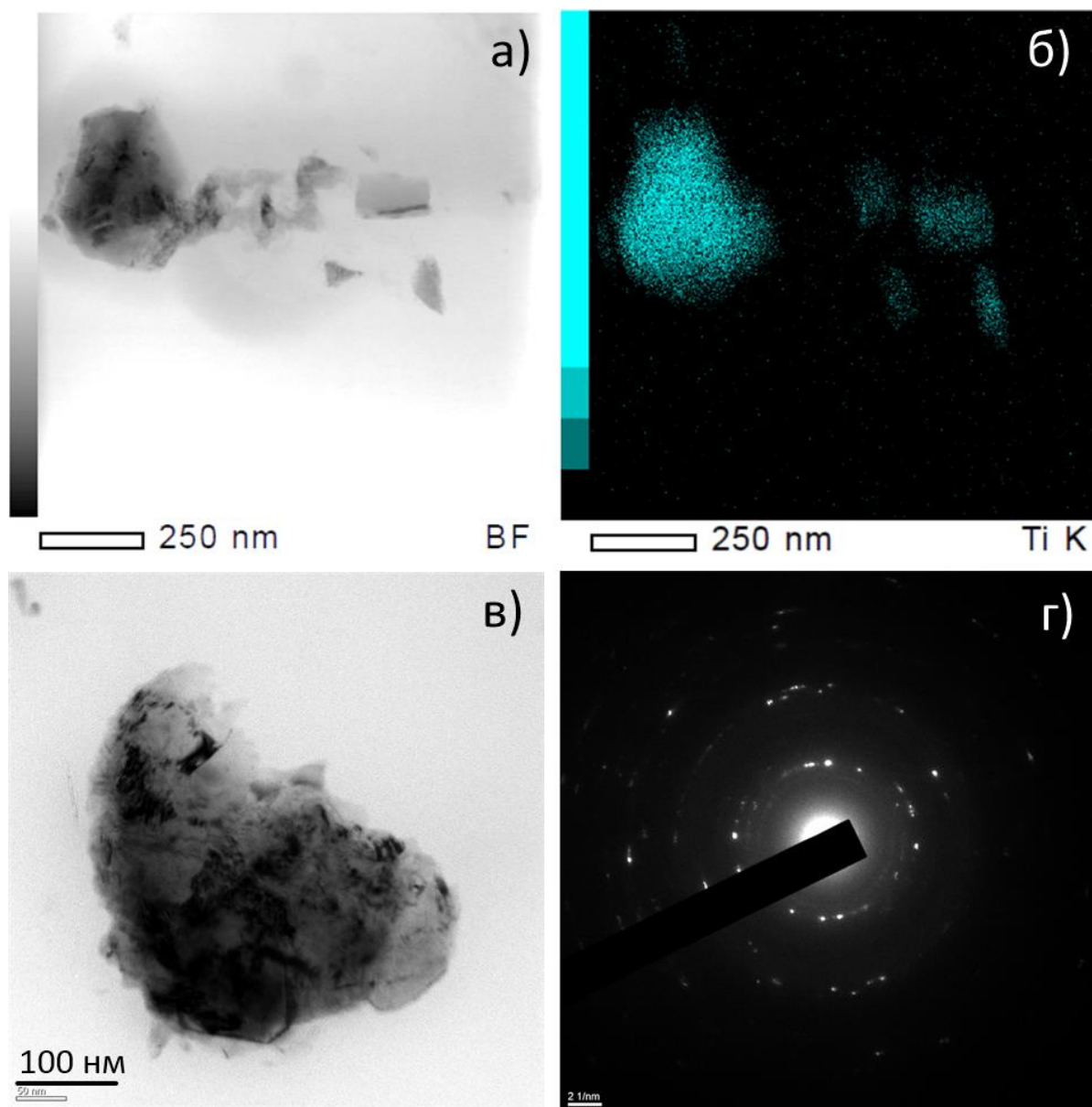


Рисунок 4.4 - Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а) снимок в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, б) соответствующая карта распределения титана, в) типичный светлопольный снимок, г) соответствующая картина дифракции электронов.

Согласно результатам анализа химического состава, данные частицы содержат в составе $\sim 74,9$ % (масс) титана при среднеквадратичном отклонении 5,7%; 22,0% (масс) углерода при среднеквадратичном отклонении 5,9 %, а также до 3,2 % (масс) различных примесей, в том числе до 1,8 % (масс) кислорода. Объекты

характеризуются размерами порядка от ~ 100 нм до ~ 300 нм, характеризуются неоднородной структурой: в теле частиц прослеживаются вкрапленные более темные образования с размерами порядка десятков нанометров. На картине дифракции электронов идентифицируются отражения от семейств плоскостей со следующими межплоскостными расстояниями: $2.53 \text{ \AA}$, $2.18 \text{ \AA}$, $1.80 \text{ \AA}$, $1.32 \text{ \AA}$, $1.13 \text{ \AA}$. В пределах возможных погрешностей, идентифицированные межплоскостные расстояния $2.53 \text{ \AA}$, $2.18 \text{ \AA}$, $1.32 \text{ \AA}$ могут соответствовать кубической фазе карбида титана, а $1.80 \text{ \AA}$ и $1.13 \text{ \AA}$ могут соответствовать фазе αTi . На этом этапе по данным просвечивающей электронной микроскопии не удалось идентифицировать отдельные кристаллы фаз карбида титана и фазы αTi , однако, полученные данные позволяют считать, что в продукте присутствуют субмикронные частицы, содержащие фазу карбида титана.

По совокупности данных рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии **можно однозначно заявить о возможности синтеза кристаллических материалов, содержащих кубическую фазу карбида титана разрабатываемым электродуговым методом.** При этом карбид титана представлен микронными и субмикронными кристаллами переменного состава и их агрегатами. Наличие в продуктах синтеза кубической фазы карбида титана переменного состава, а также нескольких морфологических типов его частиц может быть объяснено в соответствии с известными литературными данными об энтальпии формирования кристаллических фаз карбида титана и температурных полях, реализуемых в процессе синтеза [307]. Энтальпия образования карбида титана TiC_y (в пределах погрешностей и неоднозначностей различных источников информации) увеличивается от $\sim 108 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ до $\sim 184 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ с изменением стехиометрии карбида титана от $\text{TiC}_{0,6}$ до $\text{TiC}_{0,91}$. Таким образом, в зависимости от плотности потока энергии и распределения концентраций углерода, которые, очевидно, неоднородны в реакционном объеме, может формироваться карбид титана с различной стехиометрией в пределах области гомогенности. В тоже время морфология частиц может существенно зависеть от температуры процесса синтеза, поле которой с одной стороны характеризуется высоким градиентом в плазменном

факеле, с другой – меняется в широких пределах в ходе нагрева поверхности катода и исходных материалов дуговым разрядом при различной продолжительности его поддержания. В результате проведенной серии экспериментов установлено, что путем изменения исходных параметров процесса синтеза можно добиться полной переработки исходного титана в его карбид. Основной примесной фазой является графит; что является известной проблемой ряда методов получения карбида титана [308], которая успешно решается путем обработки продукта синтеза, содержащего карбид титана и графит расплавом кальция с формированием карбида кальция, который затем может быть удален из порошкового продукта путем промывки материала этанолом и водой [290]. Соответственно, способы выделения карбида титана из его смеси с углеродом известны, что позволяет считать полученный продукт приемлемым для последующего использования.

4.1.3. Синтез кубического карбида титана с использованием диоксида титана и древесного угля.

Как было отмечено выше, согласно проведенному литературному обзору, особый интерес представляют материалы на основе карбида титана, полученные с использованием древесного угля в качестве источника углерода. Это связано в первую очередь с возможностью получения так называемого биоморфного материала, морфология которого близка микроструктуре натурального дерева, что может обеспечивать специфичные физико-механические свойства материала. Кроме того, древесный уголь – это возобновляемый источник практически чистого углерода, в котором, как правило, отсутствует в значительных количествах сера и иные примеси.

В рамках настоящей работы был использован древесный уголь, полученный из отходов деревообрабатывающего предприятия. Основную массу исходного сырья составляли опилки сосны, произрастающей в Томской области. Опилки подвергались пиролизической обработке в целях получения частиц древесного угля из отходов деревообрабатывающего производства (в рамках работ сотрудников научного-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0»). Полученная фракция просеивалась для получения относительно крупных частиц с

размерами порядка ~ 100 мкм. В качестве второго исходного реагента использовался диоксид титана (99.9 %, поставщик «Редкий металл», г. Новосибирск, Россия) со средними размерами не более 5-10 мкм. В сериях экспериментов использовался анод в виде графитового стержня с диаметром 8 мм, катод - с внутренним диаметром 21 мм, высотой полости 30 мм. С учетом площади дна графитового тигля – катода и низкой насыпной плотности древесного угля его масса в сериях экспериментов составила 0,1 г. К древесному углю добавлялся порошок оксида титана, который ввиду значительной разницы в размерах и плотности материала не распределяется равномерно по поверхности частиц древесного угля. Механическое перемешивание не дает желаемого результата, как и смешивание с добавлением некоторого количества воды. Положительный результат был достигнут при добавлении к исходным компонентам масла растительного происхождения, которое благодаря своей вязкости обеспечило внешне равномерное распределение порошка оксида титана на поверхности частиц древесного угля. Эмпирически установлено, что для смешивания исходных компонентов минимальное количество необходимого масла составляет 0,5 мл (на 0,1 г древесного угля). В первой серии экспериментов к полученной смеси в первой серии экспериментов добавлялся порошок диоксида титана в количестве 0,2 г, 0,4 г, 0,6 г, 0,8 г, 1,0 г. Ток разрядного контура устанавливался на уровне 200 А, разряд поддерживался в течение 15 секунд. Такие параметры работы разрядного контура соответствуют количеству энергии, ~ 90 кДж при плотности потока энергии до 19 Вт/мм^2 . Во второй серии экспериментов смешивали 0,1 г древесного угля, 1,0 г диоксида титана и 0,5 мл масла, полученную смесь помещали на дно тигля – катода; в серии экспериментов изменяли продолжительность поддержания дугового разряда от 10 сек до 35 сек, что соответствует диапазону количества выделившейся энергии от ~ 56 кДж до ~ 204 кДж.

Ввиду отсутствия паспорта исходного древесного угля проведены аналитические исследования его состава и структуры. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, как и следовало ожидать, древесный уголь характеризуется аморфной структурой. Ввиду отсутствия дифракционных

максимумов рентгеновская дифрактограмма не приводится в данной работе. Химический состав возможных примесей анализировался методом атомно-эмиссионная спектрометрия (iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific) по зольному остатку после сжигания древесного угля. Анализ химического состава показал, что зольный остаток древесного угля содержит множество химических элементов (алюминий, бор, барий, кальций, кадмий, кобальт, хром, медь, железо, калий, литий, магний, марганец, натрий, никель, фосфор, свинец, кремний, стронций, титан, цинк), наибольшую массу из которых составляют кремний и кальций с суммарным содержанием около 31 мг/кг. Кроме того, методом CHSNO - анализа определено содержание легких элементов, в результате было установлено, что исходный древесный уголь содержит до 3,3 % (масс) водорода, до 19,4 % (масс) кислорода, до 0,2 % (масс) азота.

На рисунке 4.5 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии исходного диоксида титана, а также типичных образцов, полученных в серии с изменением массы диоксида титана в исходной смеси.

На картине дифракции исходного диоксида титана присутствуют только максимумы, соответствующие фазе рутила (тетрагональная фаза диоксида титана). Максимумы этой фазы присутствуют на всех картинах дифракции рассматриваемой серии экспериментов, основной из которых можно однозначно идентифицировать на $2\theta \approx 27,5$ град. Также всем полученным дифрактограммам характерно наличие максимумов, соответствующих структуре графита. Присутствие фазы графита обусловлено в первую очередь кристаллизацией аморфного углерода в составе древесного угля, т.к. основная масса попадающего в продукт графита, являющегося продуктом эрозии анода, была механически удалена в виде твердого катодного депозита. В продуктах синтеза идентифицируется также кубическая фаза карбида титана с параметром решетки (определенном по 5 измерениям) 4,32 Å. Как и ранее, дифракционные максимумы карбида титана характеризуются асимметрией с плавным спадом интенсивности со стороны больших углов, однако этот эффект проявляется в меньшей степени в сравнении с данным предыдущего раздела. В этой связи можно полагать, что в

рассматриваемой серии экспериментов в продуктах синтеза может присутствовать карбид титана переменного состава, но доминирует стехиометрическая компонента карбида титана TiC .

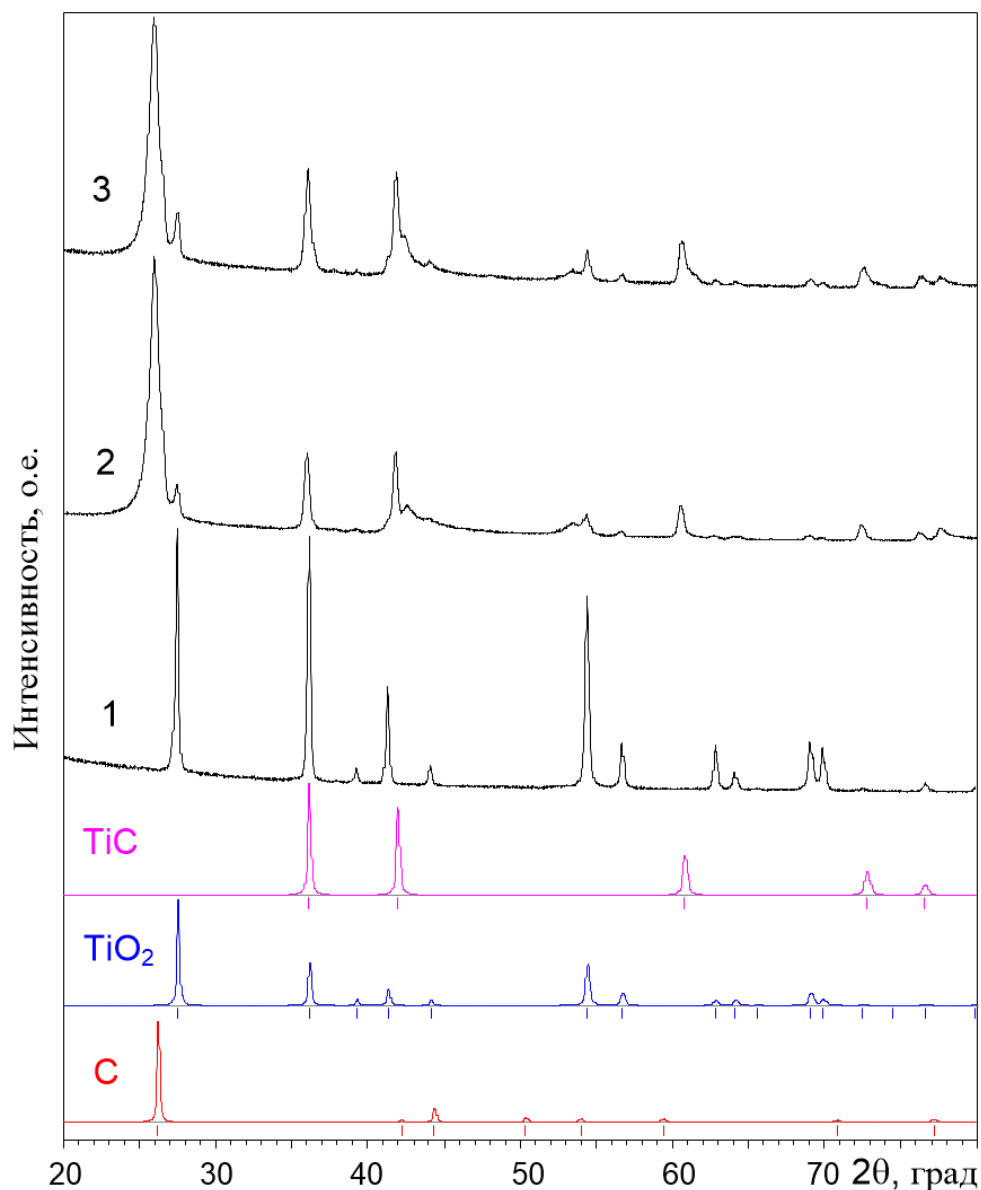


Рисунок 4.5 - Типичные картины рентгеновской дифракции: 1. Исходного оксида титана; 2. Продукта синтеза, полученного в эксперименте с массой диоксида титана 0,4 г; 3. Продукта синтеза, полученного в эксперименте с массой диоксида титана 1,0 г.

По данным количественного рентгенофазового анализа (проведенного в программе PowderCell 2.4) установлено (рис. 4.6), что с ростом массы диоксида титана в исходной смеси возрастает как доля оксида титана, так и карбида титана в составе продукта синтеза, при этом снижается содержание фазы графита. Доля

карбида титана не превышает 11 % (об.), при этом в продукте доминирует фаза графита. Содержание фазы оксида титана составляет до 4 % (об.). Соответственно видно, что в рассматриваемой системе количество подведенной энергии или плотность потока энергии (или равномерность распределения исходного сырья) недостаточны для полной переработки оксида титана в его карбид. В этой связи принято решение в дальнейших экспериментах увеличить количество подведенной энергии, используя исходную смесь с наибольшим содержанием диоксида титана (1 г диоксида титана в смеси с 0,1 г древесных опилок).

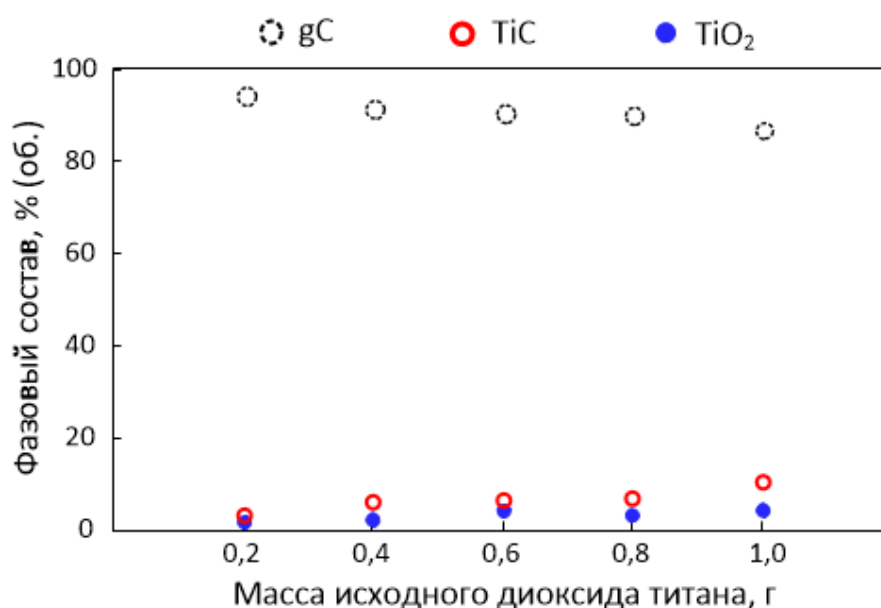


Рисунок 4.6 - Зависимости фазового состава продукта синтеза от массы исходного диоксида титана (при энергии разряда ~90 кДж).

Зависимость фазового состава продукта синтеза от его продолжительности представлена на рисунке 4.7. Следует отметить, что продолжительность процесса плазменной обработки сырья, равная 35 секундам, достигнута в ходе двух последовательно проведенных экспериментов с продолжительностью синтеза 25 секунд и 10 секунд. Видно, что с увеличением длительности процесса синтеза увеличивается содержание фазы графита, что связано с эрозией анода, как это отмечалось ранее, и ростом массы образца. При этом содержание фазы диоксида титана снижается практически до нуля (0,1 %). Доля карбида титана на интервале от 10 секунд до 25 секунд практически не меняется, что можно объяснить одновременным его синтезом с расходом диоксида титана и увеличением углерода

в системе за счет эрозии анода. В целом, построенная зависимость показала, что можно полностью переработать до 1 г диоксида титана в его карбид в рассматриваемой системе при продолжительности процесса до 30-35 секунд.

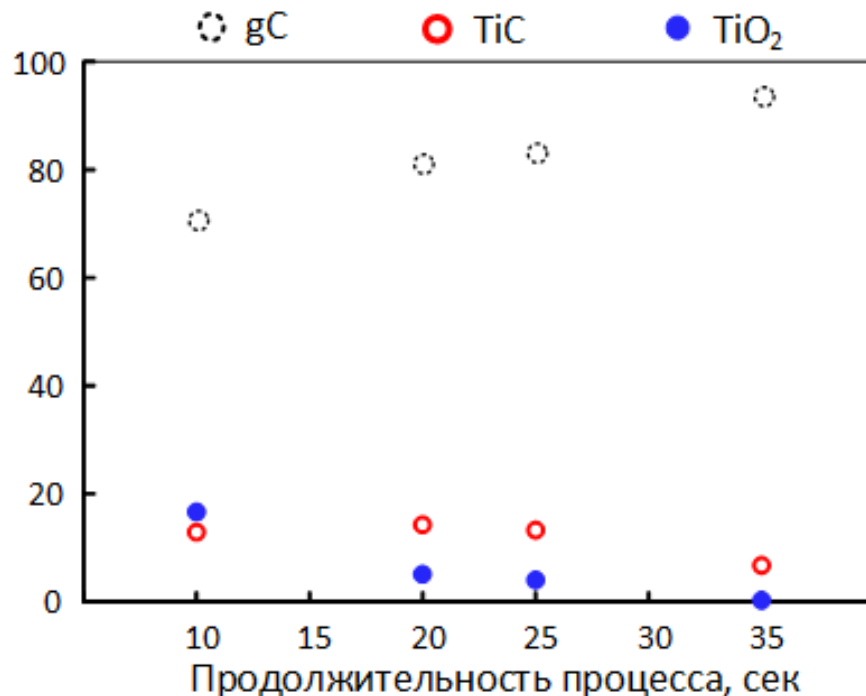


Рисунок 4.7 - Зависимости фазового состава продукта синтеза от продолжительности поддержания дугового разряда.

По данным растровой электронной микроскопии исходный древесный уголь характеризуется пористо-капиллярной структурой, как это видно на рисунке 4.8. Отдельные частицы угля характеризуются размерами до 300-500 мкм. В их теле просматриваются капилляры с продольными размерами порядка сотен микрометров, поперечными – до ~40 мкм. Отдельные капилляры соединены между собой отверстиями, расположенными в геометрических центрах округлых кратеров с диаметром до 15-20 мкм.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии типичного полученного образца, состоящего преимущественно из графита и карбида титана, в продукте синтеза можно выделить два основных морфологических типа карбида титана. Первый тип - это плотные агломераты размерностью до нескольких сот микрометров, которые состоят из отдельных кристаллов с размерами порядка нескольких микрометров. В режиме фазового контраста очевидно, что из двух

возможных фаз (графит и карбид титана) данные частицы принадлежат фазе карбида титана.

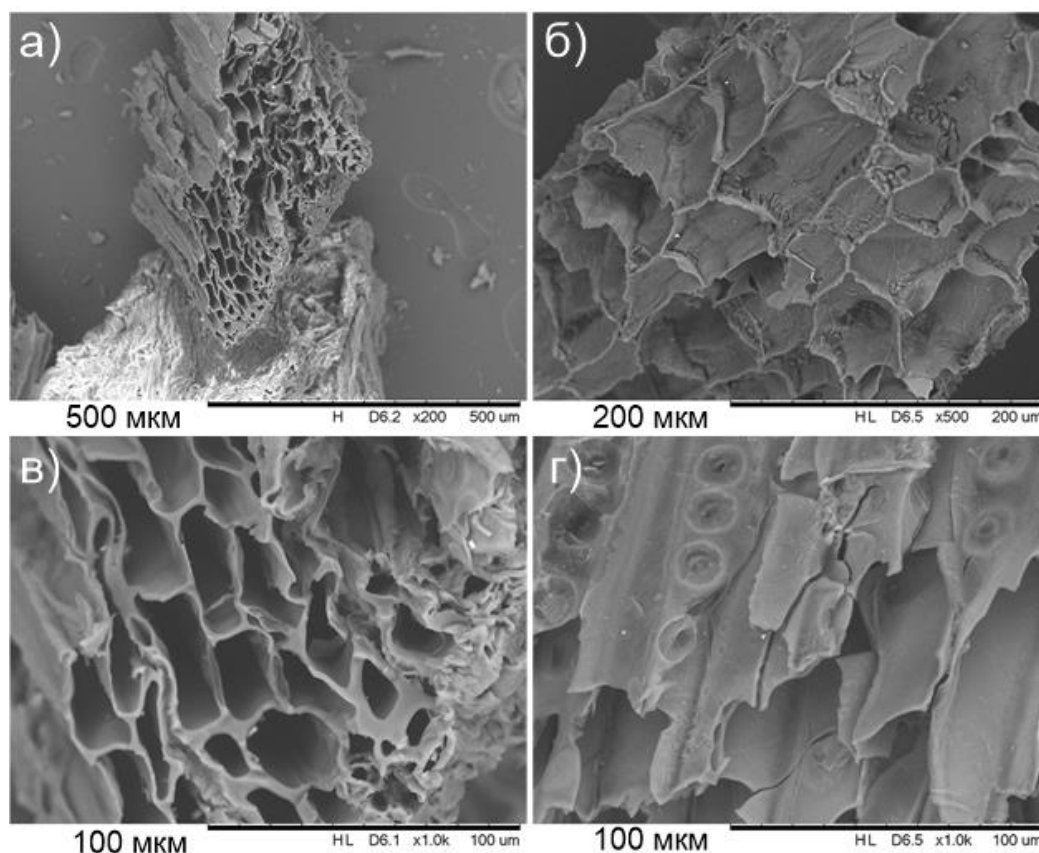


Рисунок 4.8 - Типичные снимки частиц древесного угля, полученные методом растровой электронной микроскопии.

В большей степени интересны объекты, которые отличаются морфологией схожей с характерной исходному древесному углю (рис. 4.9 б, в, г). Видно, что отдельные участки исходных капилляров древесного угля покрываются тонким слоем (порядка нескольких микрометров) карбида титана. Этот факт позволяет полагать возможным синтез биоморфного карбида титана, т.е. карбида титана, морфология которого схожа с природной структурой древесного угля.

Говоря о химическом составе полученных материалов, следует отметить, что в целом в образцах идентифицируются углерод, азот, натрий, магний, алюминий, кремний, сера, калий, кальций, железо, цинк. На участках с наибольшим содержанием титана идентифицируется в среднем ~55,3 % (атом.) углерода, ~41,9 % (атом.) титана, до ~2,4 % (атом.) кислорода, а также до 0,3 % (атом.) прочих химических элементов.

Согласно представленным данным **можно сделать вывод о возможности синтеза кубической фазы карбида титана разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом** с использованием различных исходных реагентов: металлический титан, диоксид титана, графит, древесный уголь.

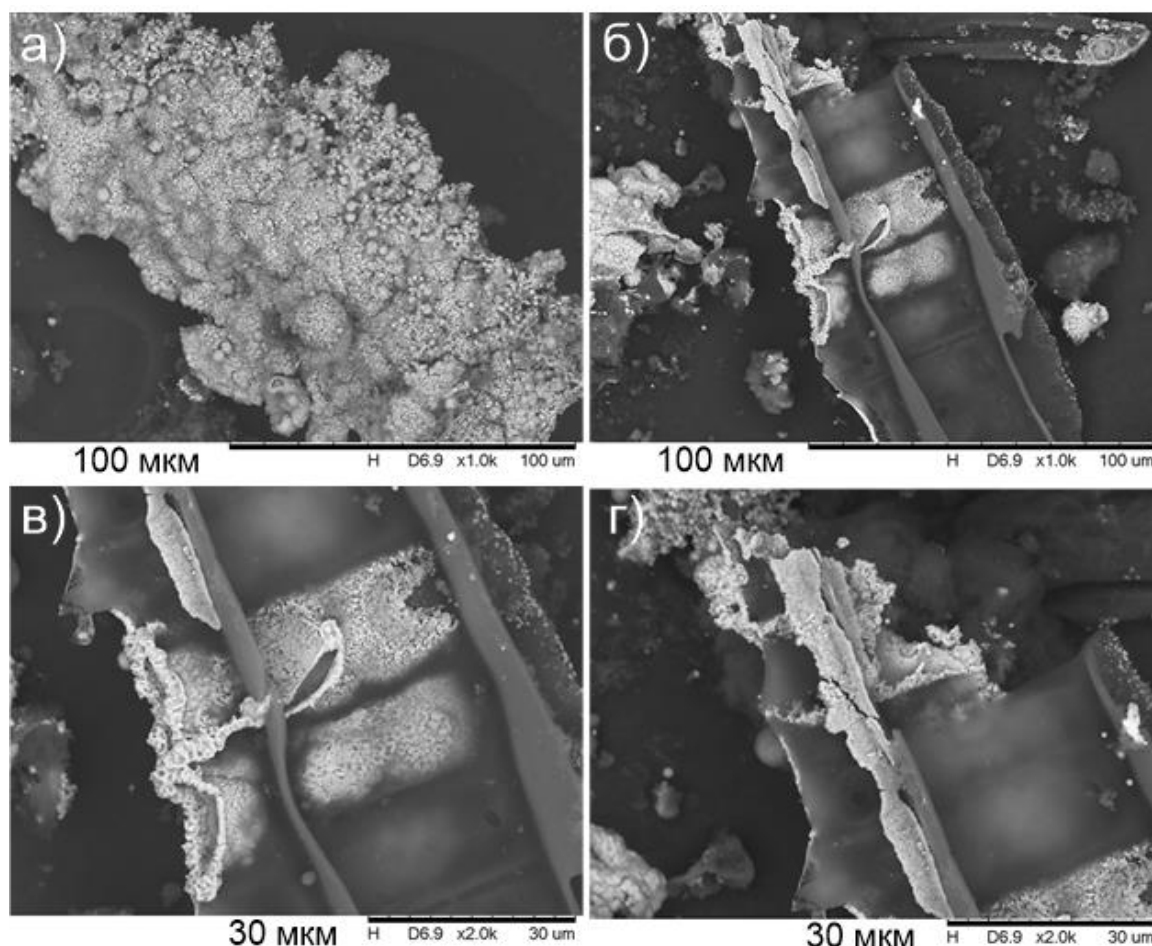


Рисунок 4.9 - Типичные SEM-снимки частиц продукта синтеза, полученного из древесного угля и оксида титана.

4.1.4. Основные выводы о возможности получения карбида титана безвакуумным электродуговым методом

Согласно представленным выше результатам, можно сделать вывод о возможности синтеза карбида титана безвакуумным электродуговым методом. В продукте синтеза идентифицируется кубическая фаза карбида титана (типа NaCl) переменного состава, что соответствует известным представлениям о системе «титан – углерод». В ходе экспериментальных исследований отработаны режимы дугового реактора, которые могут быть использованы для реализации синтеза

кубических фаз карбидов других металлов в последующих разделах. Отдельным результатом следует отметить реализацию синтеза порошка, содержащего частицы, состоящие из графита и карбида титана с так называемой биоморфной структурой, т.е. в данном случае с морфологией близкой к строению древесины.

4.2. Синтез карбидов переходных металлов IV-V групп, а также высокоэнтропийного карбида состава Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C в плазме дугового разряда постоянного тока

4.2.1. Исследование высокоэнтропийных карбидов как нового класса материалов для применения в условиях ультравысоких температур

В последние 10-15 лет активно обсуждаются перспективы синтеза высокоэнтропийных сплавов, характеризующихся комплексом уникальных свойств [309-313]. В последующие годы были проведены исследования возможности получения высокоэнтропийных керамических материалов на основе оксидов, нитридов, боридов и карбидов металлов. Сегодня активно развивается направление синтеза и исследования свойств высокоэнтропийных карбидов (НЕС), представляющих собой твердый раствор с кубической кристаллической решеткой типа NaCl, состоящих из 4-5 переходных металлов четвертой и пятой (реже шестой) групп периодической системы химических элементов и углерода. Этот класс материалов считается относительно новым [314], его основное применение предполагается в области керамики для ультравысокотемпературных условий эксплуатации. В настоящее время активно ведутся исследования в области реализации синтеза таких материалов и исследования их свойств. Обычно синтез направлен на подбор сочетания из 4 или 5 металлов из известного перечня возможных (титан, цирконий, ниобий, гафний, тантал, вольфрам, молибден) и углерода [315-316], обеспечение равномерности их распределения [317] в объеме получаемых материалов и подбору режимов их термообработки для формирования желаемой кубической структуры. Очевидно, что число возможных комбинаций из 4 или 5 химических элементов из заявленных выше составляет десятки вариантов, каждый из которых может обладать уникальными свойствами. В настоящее время ведутся исследования по получению высокоэнтропийных карбидов из

обозначенных выше металлов, их оксидов и прочих соединений [318]. Основным инструментом для получения высокоэнтروпийных карбидов следует считать метод искрового плазменного спекания, который применяется рядом исследователей в различных странах (например, [319-321]). Однако, такой подход позволяет получить только керамические объемные материалы, а в области научных интересов и практической ценности было бы интересно рассмотреть и свойства ультрадисперсных порошковых материалов [322] наряду с керамическими, проследить эволюцию структуры в ходе реализации спекания. Особый интерес представляют свойства существующих и гипотетических высокоэнтропийных карбидов, в частности процессов их окисления при высокотемпературных воздействиях в воздухе [323], в водяном паре [324], других средах, определяются теплофизические свойства полученных материалов [325]. При этом важным научным результатом сегодня считается получение однофазной системы высокоэнтропийного карбида в виде твердого раствора [326], чего в ряде случаев не удастся достичь, и о чем свидетельствуют множественные дифракционные максимумы на картине рентгеновской дифракции, соответствующие отдельным карбидам металлов [327]. Обеспечение процессов формирования твердого раствора с однофазной кристаллической решеткой в ряде случаев возможно, как показывают авторы ряда работ. В этом вопросе может быть полезна электродуговая обработка исходных материалов [328] в силу возможности достижения высоких температур. Сведения известных диаграмм состояний (рисунок 4.10) [329-333] «титан – углерод», «цирконий – углерод», «ниобий – углерод», «гафний – углерод», «тантал – углерод» позволяют полагать возможной реализацию электродугового синтеза множества карбидов металлов. Общей особенностью рассматриваемых диаграмм состояний является возможность формирования кубических фаз MeC_{1-x} типа NaCl (где $Me=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$). Обозначенные кубические фазы формируются в области концентраций углерода начиная примерно от $\sim 35 - 43 \%$ (атомных) до 50% (атомных) и более. Подходящим для формирования всех обозначенных выше карбидов можно примерно обозначить интервал температур от $\sim 1500-2000 \text{ K}$ до $\sim 3000-3500 \text{ K}$. При этом энтальпия образования карбида титана составляет $-78,3$

кДж/моль, карбида циркония -78,3 кДж/моль, карбида ниобия - 45,5 кДж/моль, карбида гафния -91,3 кДж/моль, карбида тантала -56,4 кДж/моль, высокоэнтропийного карбида на основе этих же химических элементов -47,8 кДж/моль [326].

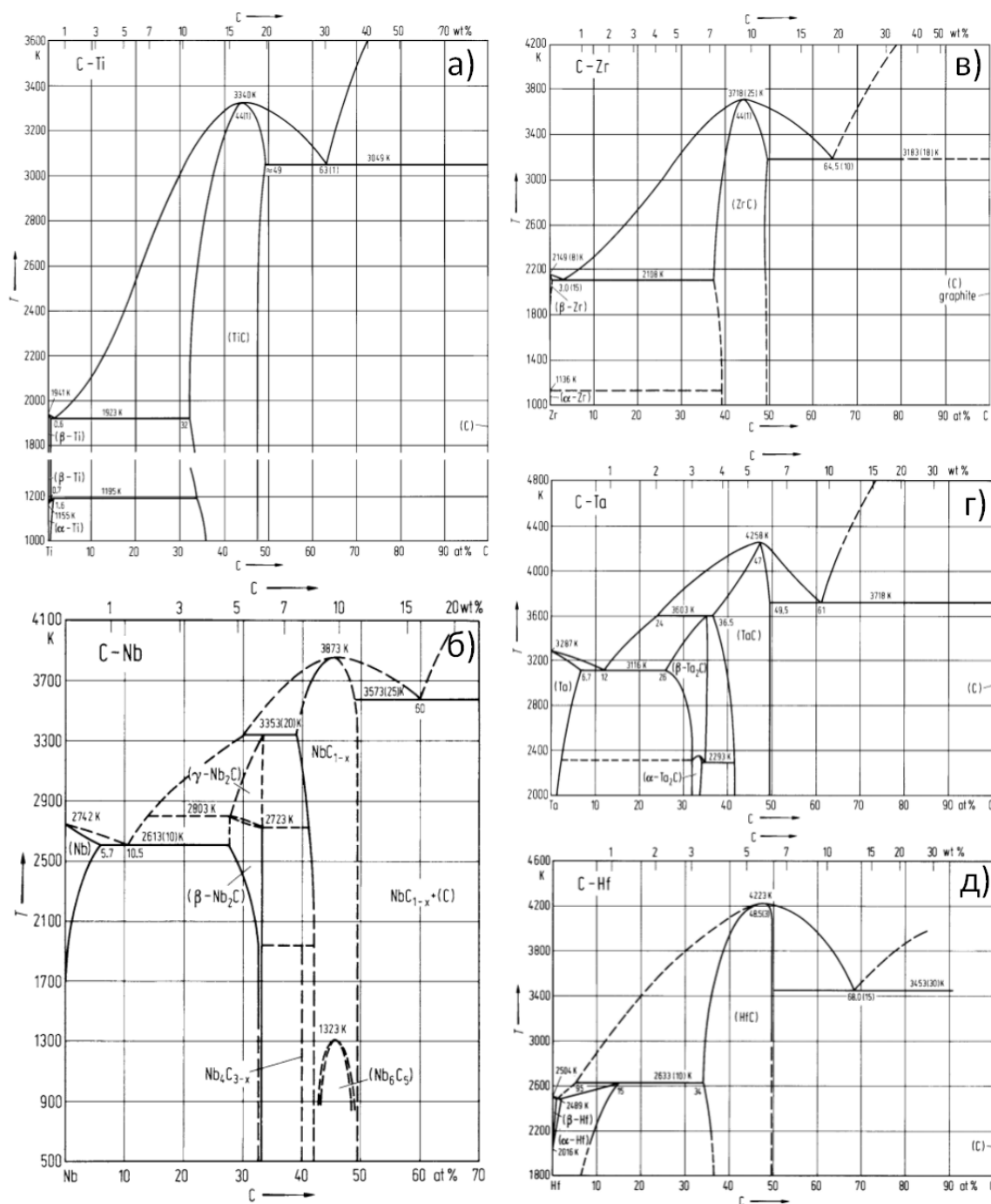


Рисунок 4.10 – Известные диаграммы состояний систем «переходный металл – углерод» [329-333]: «титан – углерод» (а), «ниобий – углерод» (б) «цирконий – углерод» (в), «тантал – углерод» (г) «гафний – углерод» (д)

В рамках разрабатываемой методики дуговой разряд позволяет обеспечивать диапазон рабочих температур порядка 2000 К – 4000 К на поверхности катода, и до 10000 К в столбе дугового разряда [231]. При силе тока до 200 А в течение 20-30 секунд рабочего цикла системы выделяется до 160 кДж энергии, расходуемой на повышение температуры конструктивных элементов реактора, в т.ч. электродов, атмосферы, а также на процесс синтеза. При этом синтез проходит, как отмечено выше, в атмосфере газов СО и СО₂, экранирующих реакционную зону от кислорода воздуха. Присутствие этих же газов идентифицируется в процессе получения высокоэнтропийных карбидов из оксидов металлов методом искрового плазменного спекания [335]. Соответственно, в научных изданиях не обнаружено теоретических или экспериментальных сведений, противоречащих реализации электродугового метода получения высокоэнтропийных карбидов.

Процесс синтеза можно описать серией реакций (1-8). Оксиды металлов восстанавливаются до соответствующих карбидов под действием высоких температур. Кислород, выделяющийся при разложении оксидов и кислород воздуха соединяется с углеродом и образует газ СО. Газ СО затем доокисляется с образованием СО₂. Таким образом синтез проходит в атмосфере смеси газов СО и СО₂ в независимости от состава исходной газовой среды, в которой инициировался дуговой разряд; это явление позволяет реализовать синтез карбидов металлов, вероятно, 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, система уравнений примет вид (9-16). При этом источником кислорода для образования газов CO и CO₂ является только атмосферный воздух.



С учетом известных данных о диаграммах состояний (рис. 4.10), приведенных выше результатов экспериментальных исследований, показывающих возможность реализации безвакуумного метода синтеза ряда карбидов металлов, вопрос синтеза карбидов согласно реакциям (1-16) сводится к определению подходящего состава исходного сырья, а также параметров разрядного контура и его режимов работы для достижения достаточных для реализации синтеза температур и подведению достаточного количества энергии.

4.2.2. Особенности реализации электродугового синтеза кристаллических фаз в системе химических элементов Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-O-C

В качестве исходных материалов использовались оксиды металлов TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, HfO₂, Ta₂O₅ коммерческой чистоты (99.9 %, поставщик «Редкий металл», г. Новосибирск, Россия) со средними размерами не более 5-10 мкм. Проводились эксперименты, в которых использовалась смесь каждого из обозначенных выше оксидов металлов с углеродом, а также в которых в состав исходной смеси входили одновременно TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, HfO₂, Ta₂O₅. Смеси оксидов металлов смешивались с рентгеноаморфным углеродом в различных соотношениях, размалывалась в шаровой мельнице в течение 6 часов для достижения гомогенности и помещались в зону формирования дугового разряда.

Разряд поджигался в полости графитового катода (диаметр 16 мм, высота 30 мм), при помещении в эту полость графитового анода (стержень, диаметр 8 мм). Ток разрядного контура поддерживался на уровне 200 А при напряжении на дуге 30-35 В. Дуговой разряд поддерживался 25 секунд в каждом эксперименте, что соответствует выделению энергии в количестве до ~160 кДж при средней плотности потока энергии до 29,0 Вт/мм². Один и тот же материал подвергался воздействию плазмы дугового разряда от 1 до 3 раз (суммарно N раз, как указано в таблице 4.1). Синтезированный материал собирался со стенок полости катода, спеки измельчались в агатовой ступке.

Основные параметры серии экспериментов приведены в таблицах 4.1. и 4. 2. В таблицах введены обозначения: шифр – последовательность символа, которая обозначает данный тип образцов, I - ток разрядного контура, устанавливаемый на источнике питания, t – продолжительность поддержания дугового разряда постоянного тока, N - количество воздействий дугового разряда постоянного тока на данный образец (1, 2, 3 раза), ΣW – количество подведенной энергии в ходе горения дугового разряда за 1, 2, 3 – кратного воздействия, $m_c / m_{\text{оксида}}$ – отношение массы исходного углерода к массе исходного оксида металла или смеси оксидов металлов, $m_{\text{исх}}$ – масса исходной смеси, помещаемой на дно графитового тигля – катода для последующей электродуговой обработки.

Таблица 4.1. Основные параметры серии экспериментов по получению карбидов переходных металлов с кубической гранецентрированной решеткой

№	Шифр	I, А	t, с	N, раз	ΣW , кДж	Состав исходного материала	$m_c / m_{\text{оксида}}$	$m_{\text{исх}}$, Г
1	TiC01	200	25	1	160	Ti, C, O	1/1	0,5
2	ZrC01	200	25	1	160	Zr, C, O	1/1	0,5
3	NbC01	200	25	1	160	Nb, C, O	1/1	0,5
4	HfC01	200	25	1	160	Hf, C, O	1/1	0,5
5	TaC01	200	25	1	160	Ta, C, O	1/1	0,5

Полученные материалы анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda=1.54060$ Å), растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBU) с приставкой EDS Oxford X-Max-50, просвечивающей электронной микроскопии JEOL JEM 2100 F с энергодисперсионным анализатором JEOL (EX-24063 JGT).

Таблица 4.2. Основные параметры серии экспериментов по получению НЕС

№	Шифр	I, А	t, с	N, раз	ΣW , кДж	Состав исходного материала	$m_c / m_{\text{оксида}}$	$m_{\text{исх}}$, Г
1	НЕС01	200	25	1	160	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
2	НЕС02	200	25	1	160	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
3	НЕС03	200	25	2	320	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
4	НЕС04	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
5	НЕС05	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/1	0,5
6	НЕС06	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/3	0,5
7	НЕС07	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	0,5
8	НЕС08	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, O	0	0,5
9	НЕС09	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, O	0	1,0
10	НЕС10	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	0,5
11	НЕС11	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	1,0
12	НЕС12	200	25	3	480	Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C, O	1/4	2,0

4.2.3. Синтез кубических карбидов титана, циркония, ниобия, гафния и тантала, а также высокоэнтропийного карбида состава Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C из оксидов металлов

На рисунке 4.11 представлены типичные картины рентгеновской дифракции, полученных материалов на основе карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала. Обозначенные карбиды характеризуются кубическими решетками типа NaCl, которые в пределах возможных погрешностей соответствуют эталонам из

международной базы PDF4+: TiC ICDD №00-032-1383, ZrC ICDD №00-035-0784, NbC ICDD №00-08-1364, HfC ICDD №00-039-1491, TaC ICDD №00-035-0801.

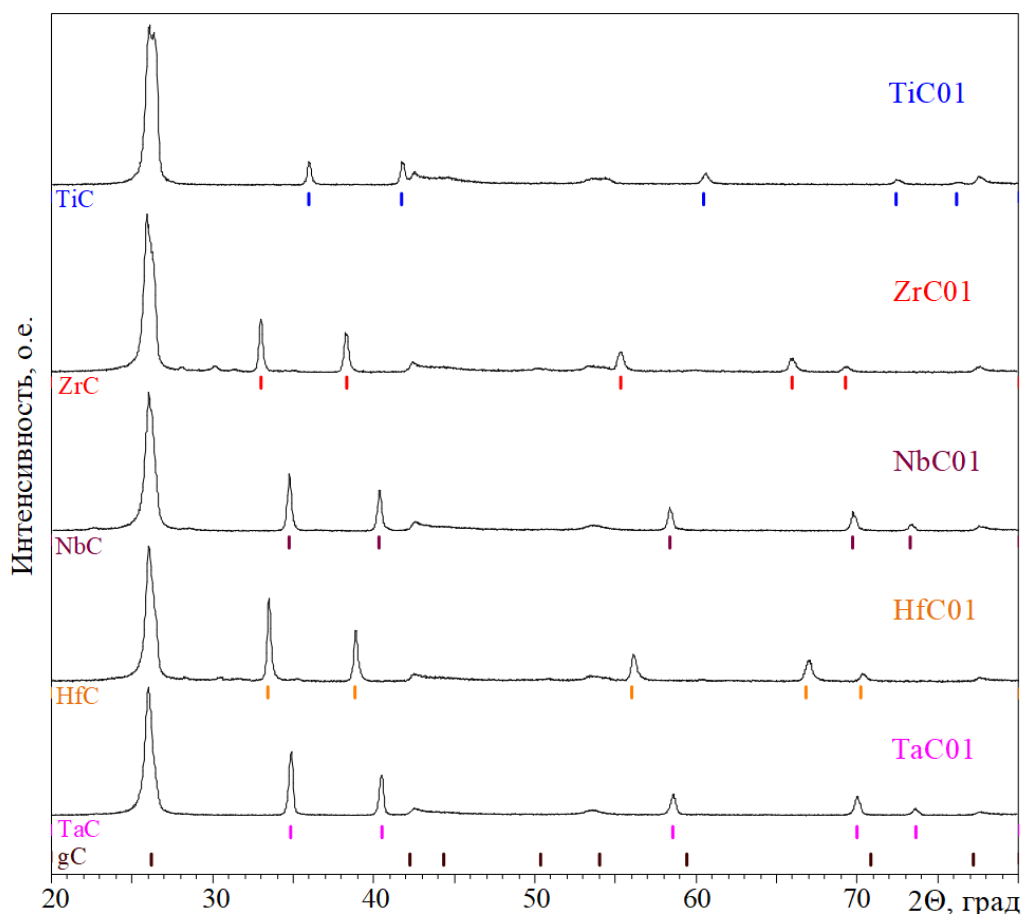


Рисунок 4.11 - Типичные картины рентгеновской дифракции продуктов синтеза, содержащих карбиды титана, циркония, ниобия, гафния, тантала.

Параметры элементарных ячеек, определенные по картинам дифракции в сравнении с эталонными приведены в таблице 4.3. Видно, что параметры элементарных ячеек, определенные экспериментально хорошо согласуются с эталонными и литературными. Наличие углеродных графитоподобных материалов в рассматриваемой системе является нормальным ввиду избытка углерода в системе, в том числе в результате электрической эрозии анода, что сопровождается переносом части его массы в продукт синтеза, как это уже было отмечено в предыдущих разделах настоящей работы. Видно, что на картинах рентгеновской дифракции продуктов, полученных в системах с цирконием и гафнием видны слабые следы максимумов (на интервале $\sim 27-32$ град.), которые могут принадлежать оксидам циркония и гафния. В ряде работ отмечается наличие

незначительных следов оксидов металлов в продуктах синтеза, содержащих НЕС, карбиды циркония и гафния [319], соответственно, их присутствие не связано с особенностями применяемого безвакуумного метода. Судя по остальным картинам рентгеновской дифракции, в продуктах синтеза присутствуют только углеродные графитоподобные материалы и карбиды металлов. После определения возможности формирования кубических фаз карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала с кубической решеткой типа NaCl из их оксидов рассматриваемым методом продолжены эксперименты в целях формирования высокоэнтропийных карбидов.

Таблица 4.3. Параметры элементарных ячеек карбидов металлов IV и V групп, а также высокоэнтропийных карбидов, определенные в ходе проведенных экспериментов в сравнении с эталонными и литературными.

№	Источник	Параметр элементарной ячейки а, Å					
		TiC	ZrC	NbC	HfC	TaC	HEC
1	ICDD	4,327	4,693	4,470	4,638	4,455	-
2	[306]						4,508*
3	[307]	-	-	-	-	-	4,518*
4	[317]	-	-	-	-	-	4,512*
5	[318]	-	-	-	-	-	4,609*, 4,456*, 4,504*, 4,514*, 4,521*, 4,524*
6	[319]	4,330	4,690	4,470	4,640	-	4,50***
7	[326]	4,337	4,724	4,507	4,650	4,483	4,550*
8	[326]	4,330	4,710	4,500	4,710	4,470	4,600*
9	[328]	4,340	4,720	4,510	4,650	4,480	4,550*
10	[328]	4,330	4,710	4,500	4,710	4,470	4,550*
11	[329]	4,352	4,694	4,485	4,651	4,450	4,506**
12	[329]	4,328	4,698	4,469	4,636	4,455	4,529*
13	[330]	4,324	4,704	4,477	4,641	4,474	4,528*
14	Данная работа	4,323	4,690	4,466	4,632	4,457	4,543 (HEC_02)* 4,535 (HEC_03)* 4,532 (HEC_04)* 4,533 (HEC_05)* 4,533 (HEC_06)* 4,526 (HEC_07)* 4,531 (HEC_08)* 4,526 (HEC_09)* 4,526 (HEC_10)* 4,538 (HEC_11)* 4,529 (HEC_12)*

*(TaNbHfTiZr)C, **(TiZrNbTa)C, *** (TiZrHfVNb)C₅

Микроразмерная фракция полученных карбидов металлов преимущественно представляет собой спекшиеся агломераты частиц (рис. 4.12-4.16).

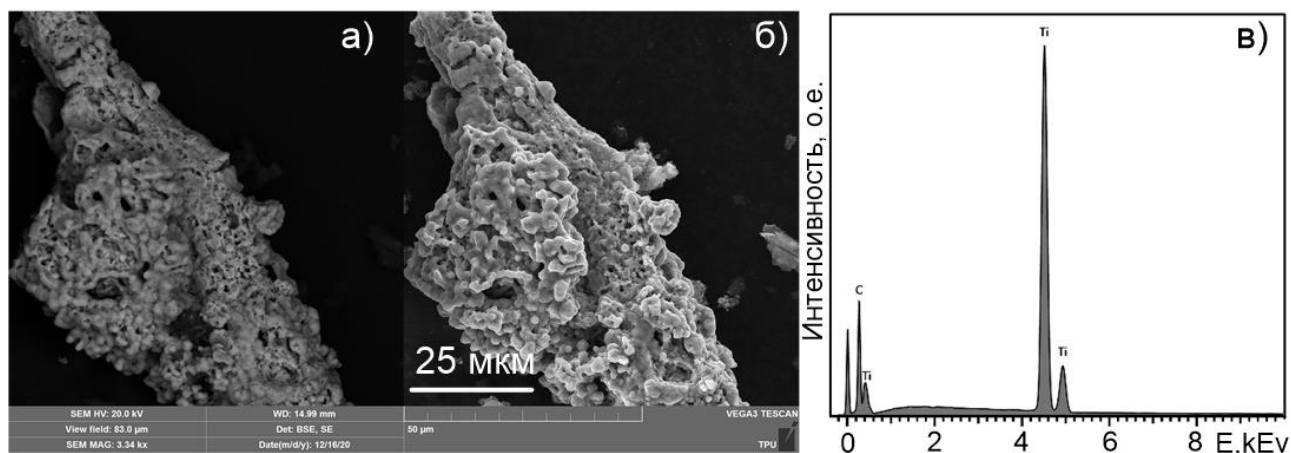


Рисунок 4.12 - Типичные данные растровой электронной микроскопии микроразмерной фракции продуктов синтеза (образец, полученный в системе с диоксидом титана): а) снимок агломерата в режиме SE; б) снимок, полученный в режиме BSE; в) соответствующий энергодисперсионный спектр.

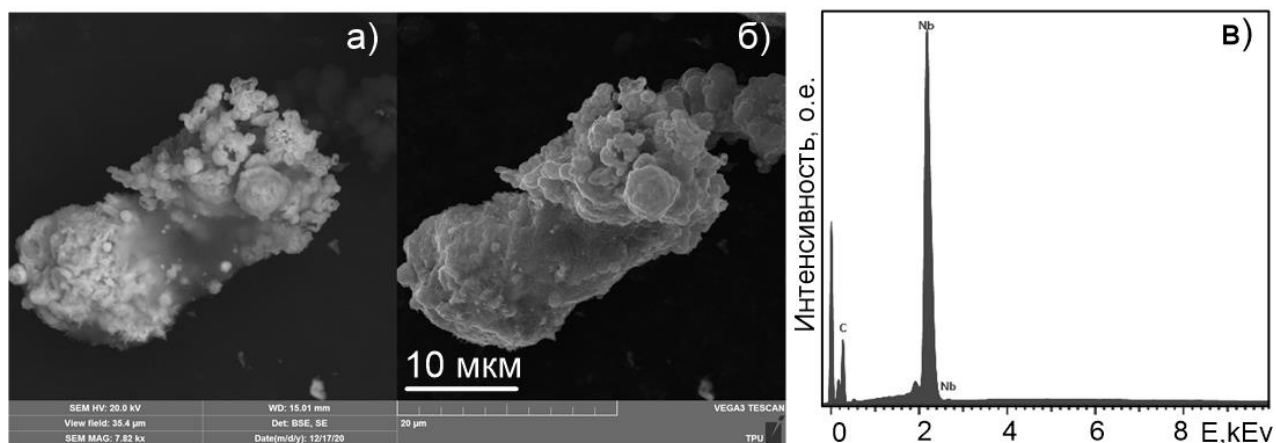


Рисунок 4.13 - Типичные данные растровой электронной микроскопии микроразмерной фракции продуктов синтеза (образец, полученный в системе с диоксидом ниобия): а) снимок агломерата в режиме SE; б) снимок, полученный в режиме BSE; в) соответствующий энергодисперсионный спектр.

Агломераты характеризуются размерами порядка нескольких десятков микрометров, пористой структурой, включениями отдельных кристаллов полученного карбида с размерами порядка нескольких микрометров. Химический состав по данным энергодисперсионного анализа подтверждает наличие искомого карбида металла в составе продукта синтеза, при этом полуколичественный анализ

показывает близкое к стехиометрическому составу соотношение углерода и металла (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) в составе агломератов. Также в составе агломератов идентифицируется в незначительных количествах кислород (до ~2 % ат.), что представляется естественным для любых материалов, хранящихся в воздушной среде и исследуемых методом энергодисперсионного анализа; также присутствие кислорода может быть объяснено поверхностным окислением частиц.

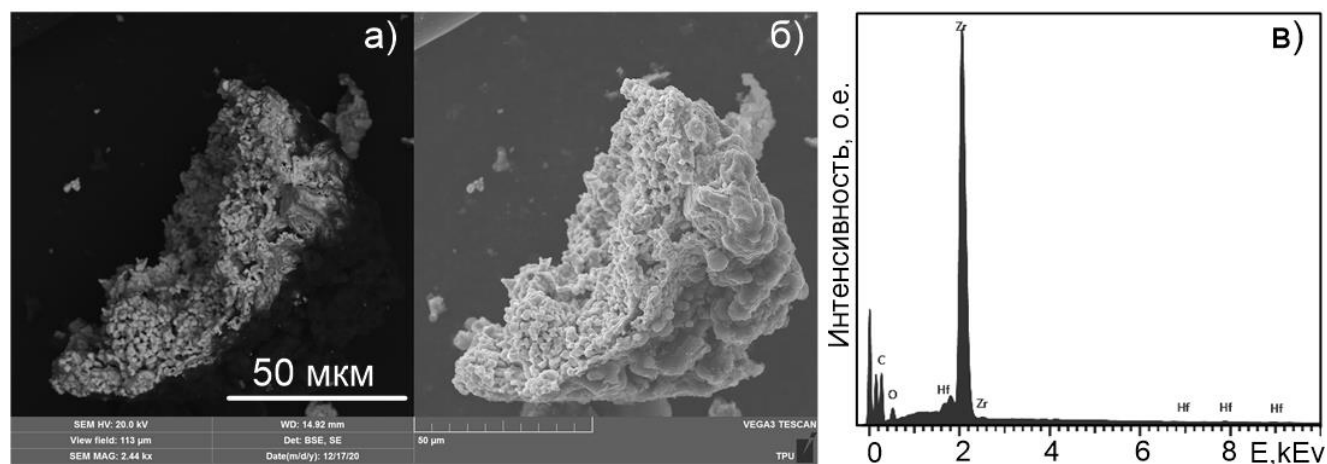


Рисунок 4.14 - Типичные данные растровой электронной микроскопии микроразмерной фракции продуктов синтеза (образец, полученный в системе с диоксидом циркония): а) снимок агломерата в режиме SE; б) снимок, полученный в режиме BSE; в) соответствующий энергодисперсионный спектр.

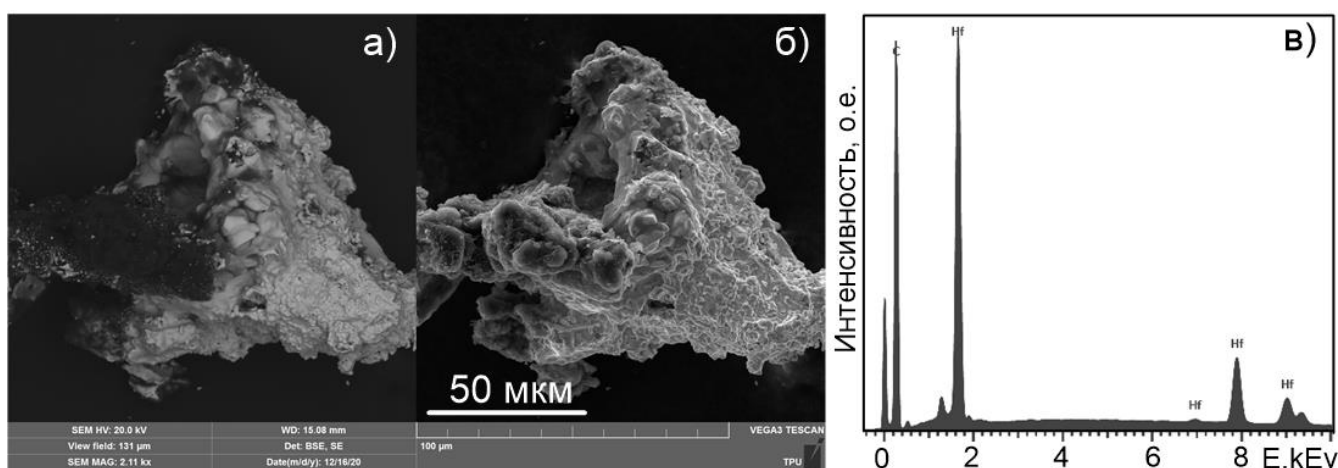


Рисунок 4.15 - Типичные данные растровой электронной микроскопии микроразмерной фракции продуктов синтеза (образец, полученный в системе с диоксидом гафния): а) снимок агломерата в режиме SE; б) снимок, полученный в режиме BSE; в) соответствующий энергодисперсионный спектр.

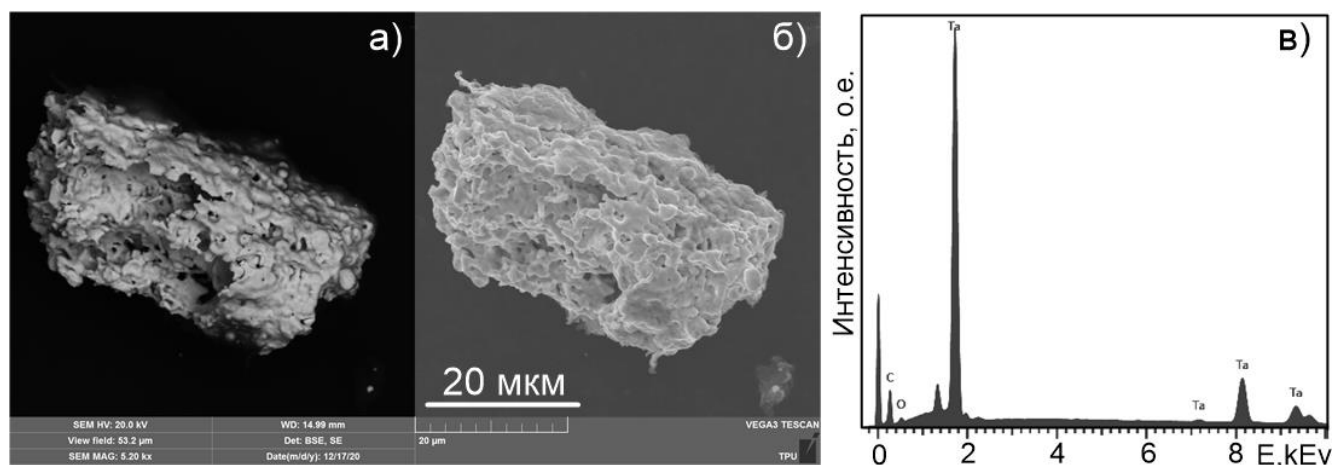


Рисунок 4.16 - Типичные данные растровой электронной микроскопии микроразмерной фракции продуктов синтеза (образец, полученный в системе с диоксидом тантала): а) снимок агломерата в режиме SE; б) снимок, полученный в режиме BSE; в) соответствующий энергодисперсионный спектр.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис.4.17 – рис. 4.21), в продуктах синтеза можно идентифицировать частички соответствующих карбидов металлов в углеродных оболочках или углеродных графитоподобных матрицах. Частички характеризуются размерами от единиц до десятков нанометров. Картины дифракции электронов, в том числе снятые с отдельных кристаллов, а также снимки в режиме прямого разрешения показывают наличие межплоскостных расстояний, соответствующих кубическим фазам карбидов титана, циркония, ниобия, гафния и тантала. Результаты энергодисперсионного анализа подтверждают наличие в продуктах синтеза соответствующих карбидов металлов. Картины электронной микродифракции, как и данные снимков, полученных в режиме прямого разрешения, подтверждают принадлежность соответствующих наноразмерных объектов к фазе кубических карбидов соответствующих металлов. Экспериментальные данные в сравнении с эталонными представлены в таблице 4.4. Также следует отметить, что межплоскостные расстояния, соответствующие углеродной матрице и углеродным оболочкам частиц карбидов металлов составляют $\sim 3,6 \text{ \AA} - 4,0 \text{ \AA}$, что характерно для углеродных графитоподобных наноструктур; в графитоподобных наноматериалах материалах нередко наблюдается увеличение межплоскостного расстояния d_{002} .

Таблица 4.4. Результаты анализа структуры полученных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в сравнении с эталонными данными

Источник/ фаза	TiC	ZrC	NbC	HfC	TaC
d, Å (PDF4+)					
111	2,4982	2,7095	2,5808	2,6778	2,5721
200	2,1635	2,3465	2,2350	2,3190	2,2275
220	1,5298	1,6592	1,5804	1,6398	1,5751
311	1,3046	1,4150	1,3478	1,3984	1,3432
222	1,2491	1,3548	1,2904	1,3389	1,286
d, Å (SAED)	2,528 2,192 1,315	2,765 2,331 1,724 1,404	2,653 2,230 1,316	2,380 1,684	2,624 2,265 1,614 1,308
d, Å (прямое разрешение)	2,54	2,76	2,58	2,73 2,36	2,63 2,27

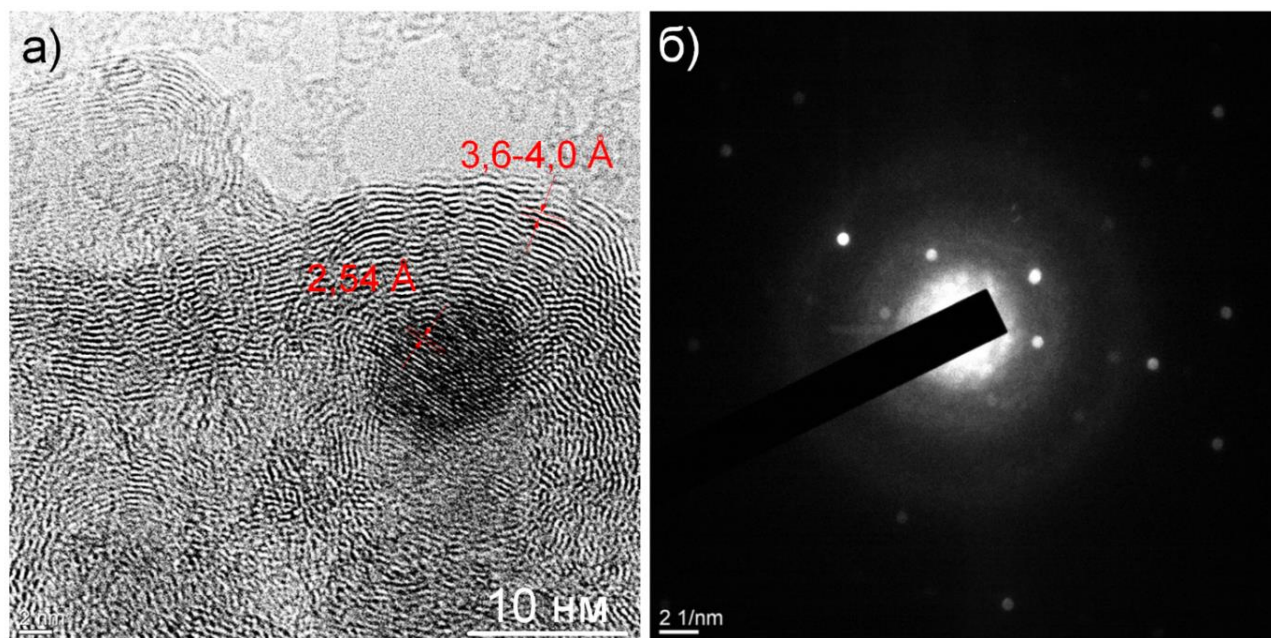


Рисунок 4.17 - Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, содержащего карбид титана: светопольный снимок в режиме прямого разрешения (а), картина микродифракции электронов (б).

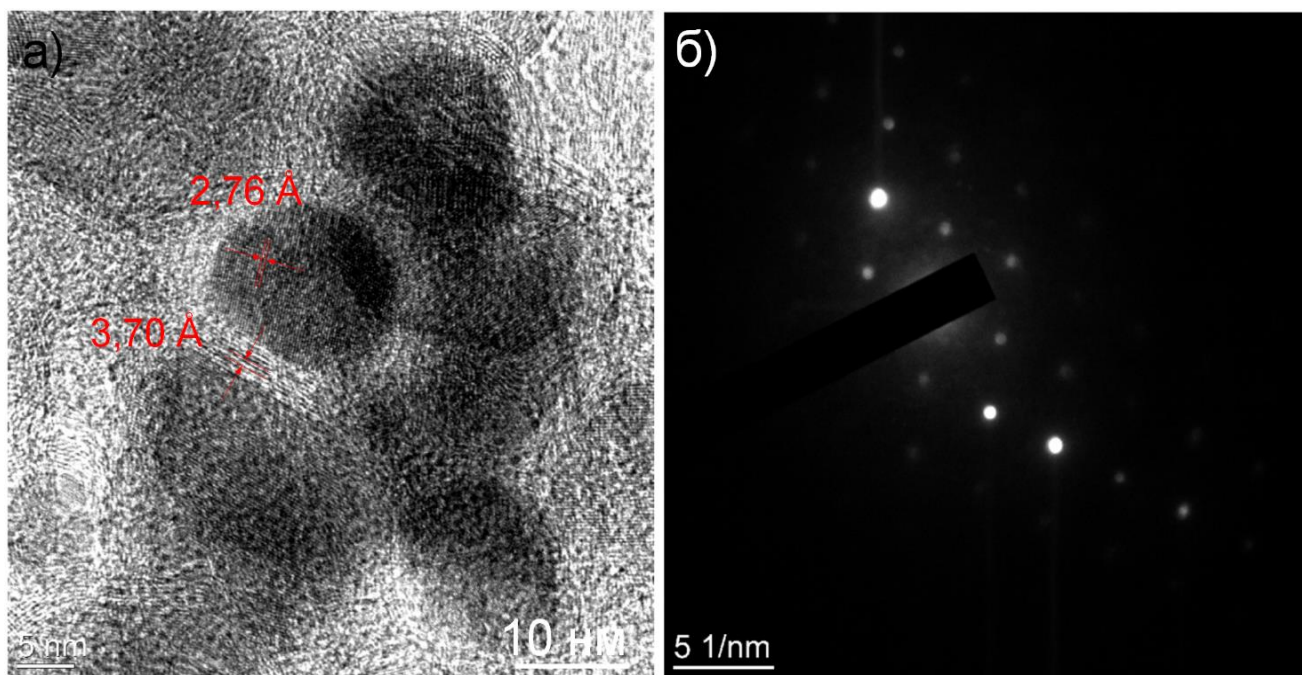


Рисунок 4.18 - Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, содержащего карбид циркония: светлопольный снимок в режиме прямого разрешения (а), картина микроdifракции электронов, снятая с отдельного кристалла (б).

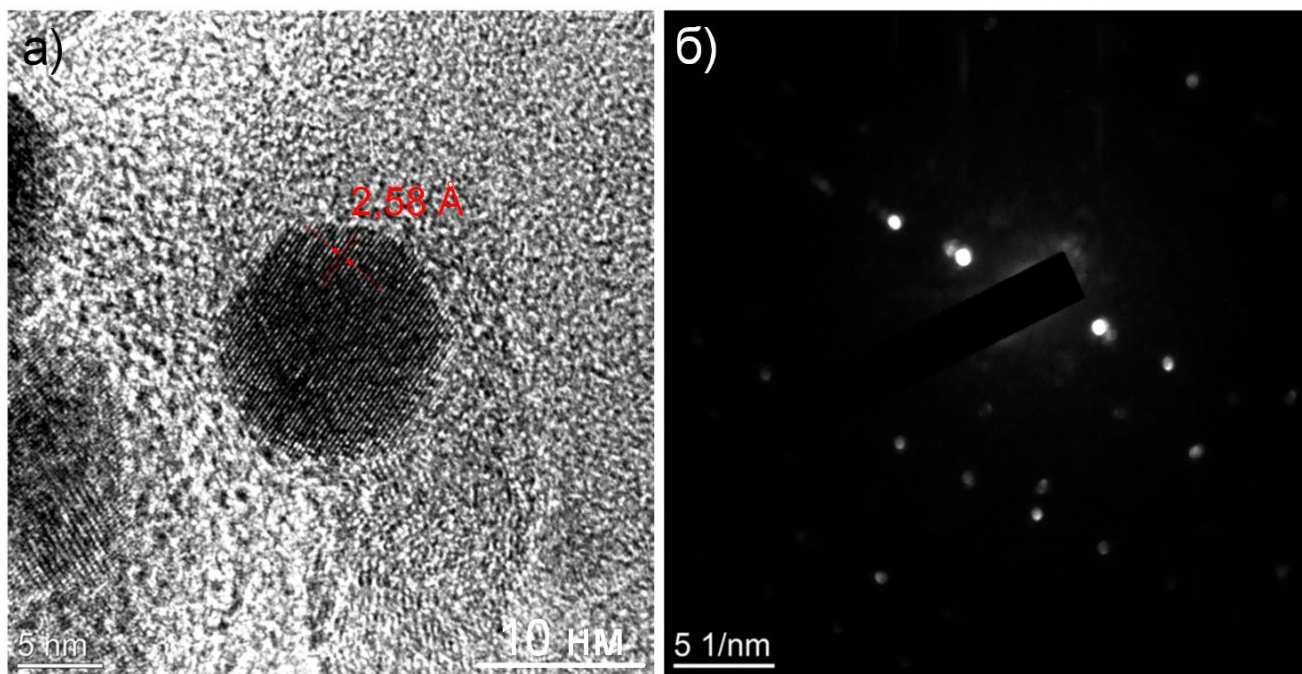


Рисунок 4.19 - Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, содержащего карбид ниобия: светлопольный снимок в режиме прямого разрешения (а), картина микроdifракции электронов, снятая с отдельного кристалла (б).

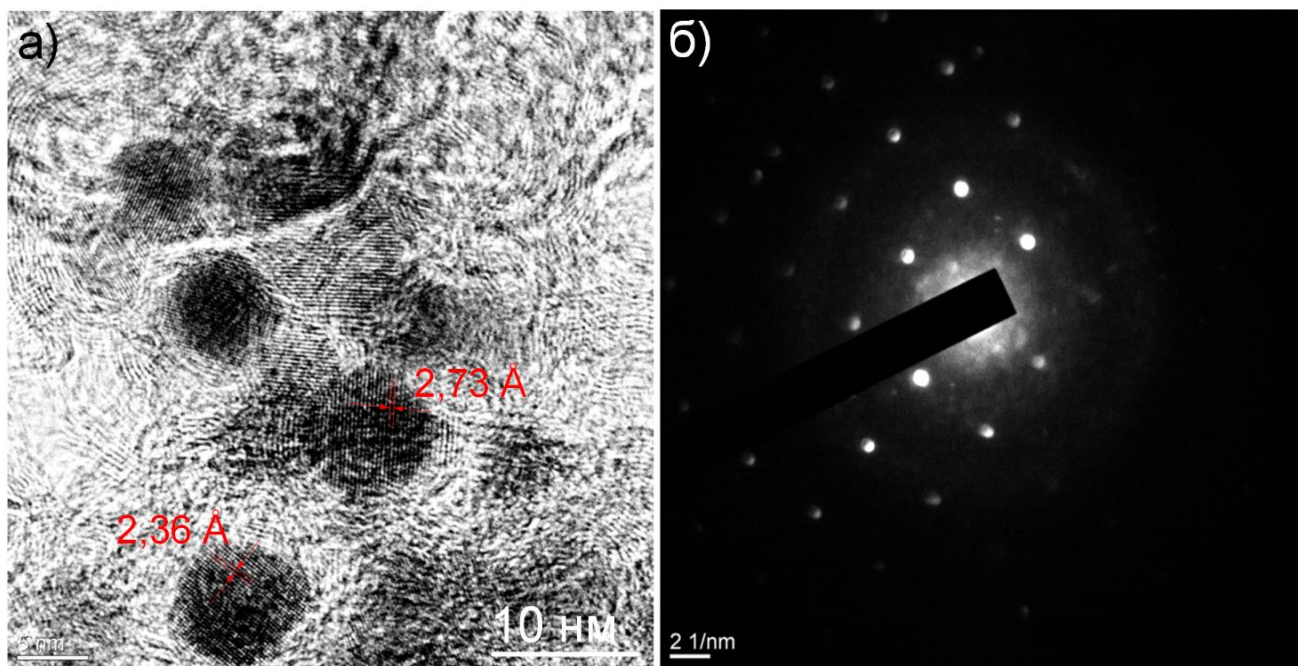


Рисунок 4.20 - Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, содержащего карбид гафния: светлопольный снимок в режиме прямого разрешения (а), картина микродифракции электронов, снятая с отдельного кристалла (б).

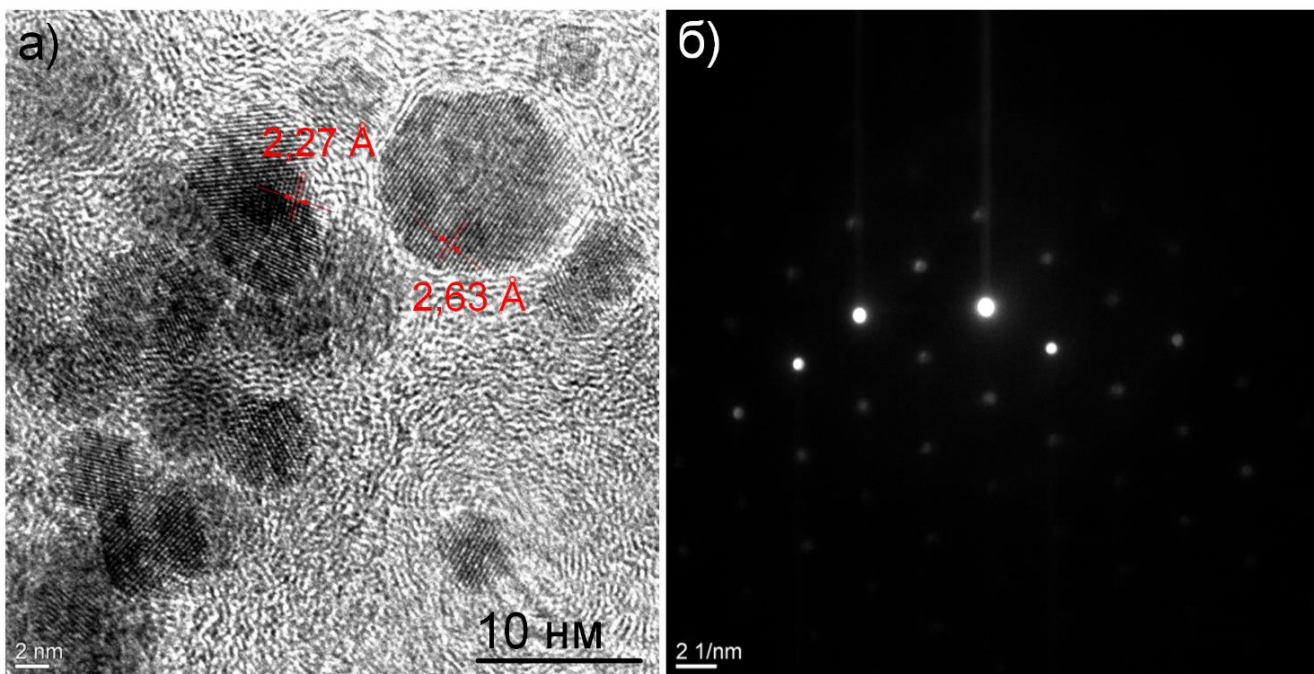


Рисунок 4.21 - Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, содержащего карбид тантала: светлопольный снимок в режиме прямого разрешения (а), картина микродифракции электронов, снятая с отдельного кристалла (б).

В ходе работы проведено несколько серий экспериментов, в которых смесь оксидов титана, циркония, ниобия, тантала и гафния с углеродом обрабатывалась в плазме дугового разряда постоянного тока заявленным безвакуумным методом. Результаты первой серии экспериментов представлены в виде рентгеновских дифрактограмм продуктов синтеза на рисунке 4.22.

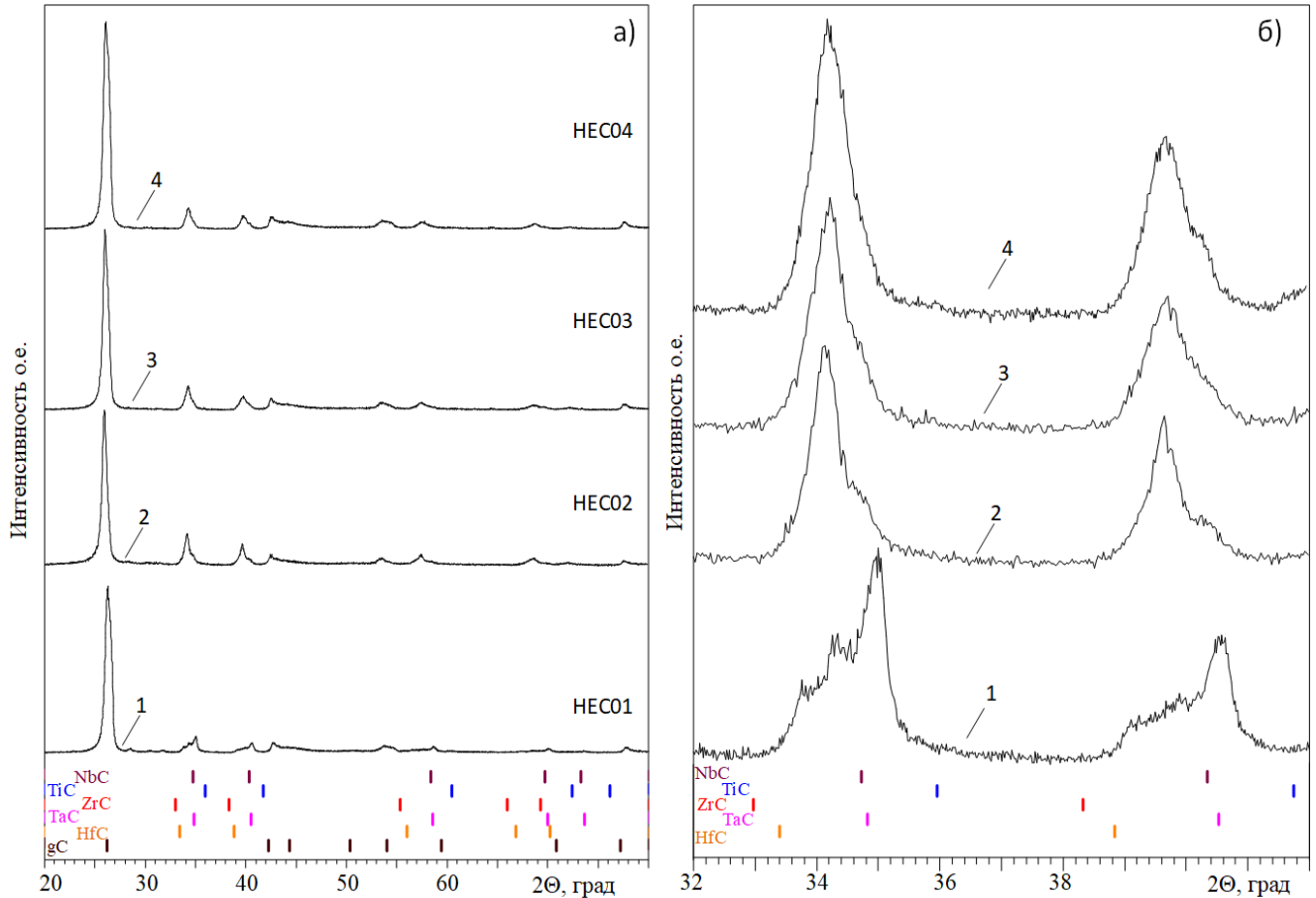


Рисунок 4.22 - Типичные картины рентгеновской дифракции порошковых материалов, полученных из смеси оксидов титана, циркония, ниобия, тантала и гафния (а – картины дифракции в диапазоне 2Θ от 20 град. до 80 град, б – в диапазоне 2Θ от 32 град. до 42 град.): 1. из смеси оксидов металлов смешанной в агатовой ступке и обработанной плазмой однократно ($W \approx 160$ кДж); 2. из смеси оксидов металлов, смешанной в шаровой мельнице и обработанной плазмой однократно ($W \approx 160$ кДж); 3. из смеси оксидов металлов, смешанной в шаровой мельнице и обработанной плазмой двукратно ($W \approx 320$ кДж); 4. из смеси оксидов металлов, смешанной в шаровой мельнице и обработанной плазмой трехкратно ($W \approx 480$ кДж).

В данной серии экспериментов использовалась смесь оксидов металлов (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) и углерода. Оксиды металлов смешивались в пропорциях, соответствующих эквимольному соотношению входящих в их состав металлов. В свою очередь в смесь оксидов металлов добавлялось 50 % (масс) рентгеноаморфного углерода. В каждом эксперименте использовалось по 0,5 г такой смеси. Первоначально исходные реагенты смешивались в агатовой ступке и затем помещались в зону формирования разряда; результатом такого подхода стала дифрактограмма (1) на рис. 4.22 (НЕС01). Видно, что в составе продукта прослеживается серия дифракционных максимумов, расположенных на оси 2θ с периодичностью, соответствующей кубической гранецентрированной структуре (fcc). При этом на картине рентгеновской дифракции 1 (НЕС01) видно, что каждый дифракционный максимум является суперпозицией как минимум трех, что свидетельствует о наличии как минимум трех кубических структур с различным параметром решетки. Такой результат, вероятно, является недостаточной однородностью распределения исходных реагентов. В этой связи последующие эксперименты проводились с использованием смешанных в шаровой мельнице исходных реагентов. На картине дифракции (2, НЕС02) видно, что гомогенизация исходных реагентов в шаровой мельнице позволяет получить более явно выраженные дифракционные максимумы, положения которых не соответствует положению отдельных карбидов металлов, входящих в состав исходной смеси. Этот факт может быть свидетельством формирования НЕС в виде твердого раствора. Тем не менее, видно, что дифракционные максимумы все же являются суперпозицией нескольких, что может быть связано с присутствием в некотором количестве карбидов отдельных металлов, вероятно, тантала и ниобия, судя по асимметрии максимумов на стороне больших углов. На картинах дифракции образов, полученных при двукратном и трехкратном воздействии дугового разряда (НЕС_03 и НЕС_04) можно увидеть значительное увеличение симметричности дифракционных максимумов. В частности, образцу НЕС_04, полученному при трехкратном воздействии соответствует картина дифракции однофазного высокоэнтропийного карбида

(TiZrNbHfTa)C с решеткой типа NaCl, параметры которой соответствуют описанным в некоторых работах, в частности, в перечисленных в таблице 4.3.

Подобные результаты согласуются с представлениями об электродуговом синтезе твердых растворов с кубической гранецентрированной решеткой; в частности, в работе [328] авторы синтезируют гомогенный твердый раствор на основе циркония, гафния и тантала и углерода воздействием дугового разряда на смесь карбидов циркония гафния и тантала. Авторы [328] отмечают, что формирование гомогенного раствора происходит в жидкой фазе, и возможно при воздействии дугового разряда на исходную смесь 3-5 раз. Таким образом, по данным рентгеновской дифрактометрии, можно заключить, что разрабатываемым электродуговым безвакуумным методом возможно реализовать синтез гомогенного однофазного твердого раствора с кубической гранецентрированной решеткой в ходе многократного воздействия дугового разряда постоянного тока на смесь оксидов металлов с углеродом.

В целях повышения концентрации в составе продукта искомой фазы (TiZrNbHfTa)C проведена серия экспериментов, посвященная исследованию влияния соотношения и суммарной массы оксидов металлов и углерода в составе исходной смеси. Как отмечалось выше, в рассматриваемой электродуговой системе в ходе работы установки происходит эрозия графитового анода, что вносит значительные количества (доли грамм) углерода в состав продукта, в результате, в составе продукта главной фазой является графит. В рассматриваемой серии экспериментов (НЕС_05 – НЕС_08, таблица 4.2, таблица 4.3, рис. 4.23) соотношение массы углерода к массе смеси оксидов металлов снижалось от 1/1 до 1/4, а также проведены эксперименты с использованием в качестве исходного материала смеси оксидов металлов без добавления углерода (НЕС_08). Каждый образец подвергался воздействию дугового разряда трижды. Характер рентгеновских дифрактограмм качественно не отличается: во всех полученных материалах идентифицируется фаза графита, а также кубическая ffc-фаза с параметром решетки $\sim 4,53 \text{ \AA}$. Данная серия экспериментов показала, что с точки зрения рентгеноструктурного анализа доля углерода в составе исходной смеси не

влияет на структуру продукта получаемой фазы; кроме того, ввиду значительного количества эродированного графита (сравнимого с массой исходной смеси – доли грамм), не удалось обеспечить доминирование в составе продукта синтеза искомой фазы НЕС.

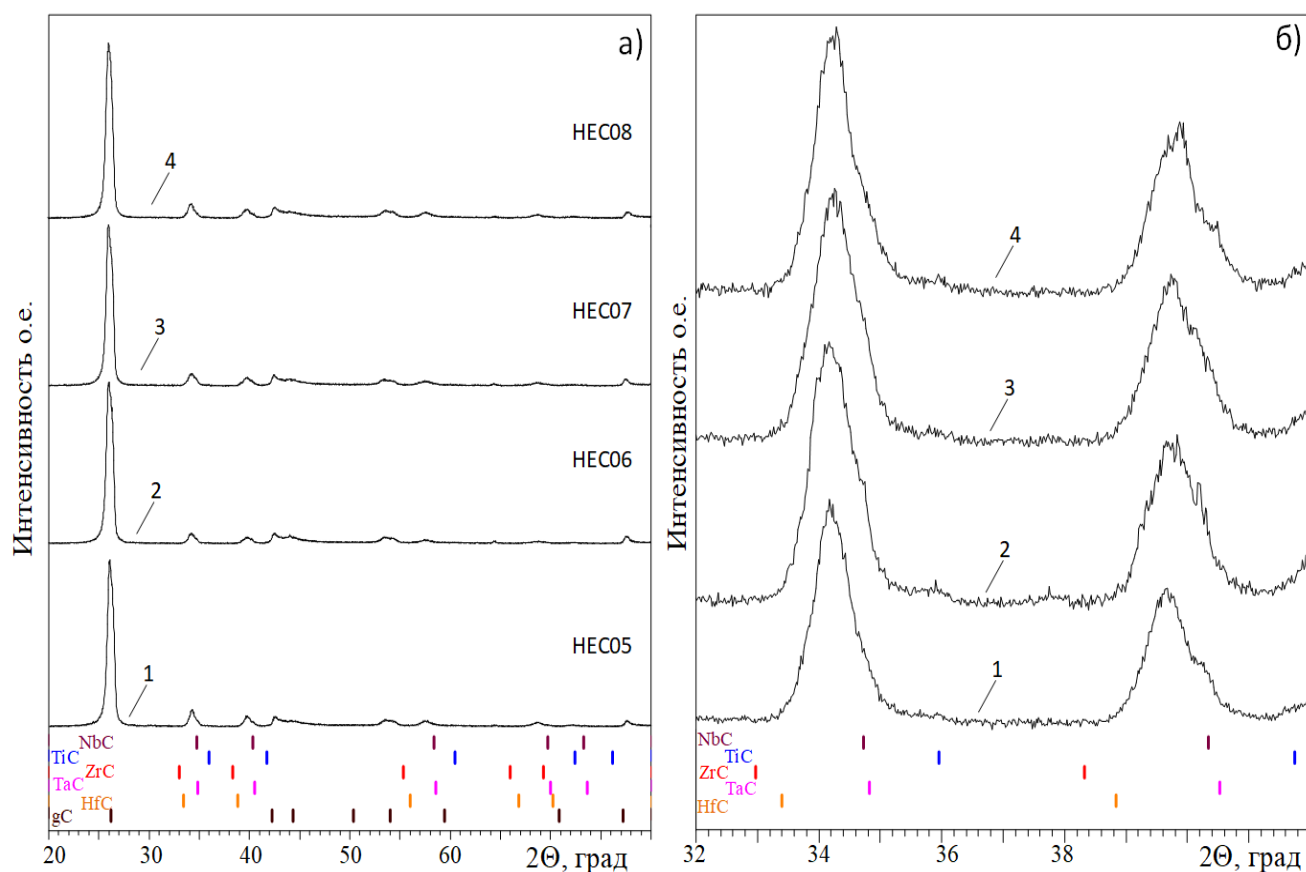


Рисунок 4.23 - Типичные картины рентгеновской дифракции порошковых материалов, полученных из смеси оксидов титана, циркония, ниобия, тантала и гафния (а – картины дифракции в диапазоне 2Θ от 20 град. до 80 град, б – в диапазоне 2Θ от 32 град. до 42 град.), полученные в результате трехкратного воздействия дугового разряда ($W \approx 480$ кДж): 1. соотношение масс углерода и оксидов металлов 1/1; 2. соотношение масс углерода и оксидов металлов 1/3; 3. соотношение масс углерода и оксидов металлов 1/4; 4. без добавления углерода в исходную смесь.

В тоже время доля углерода влияет на электрофизические свойства смеси исходных реагентов: порошки оксидов металлов являются диэлектриками, что негативно отражается на надежности процесса инициирования дугового разряда в

рассматриваемой системе при касании анода и дна катода (тигля), покрытого смесью исходных реагентов. Наименьшее соотношение масс углерода и смеси оксидов металлов, обеспечивающее надежную работу системы инициирования дугового разряда составило $1/4$. Таким образом в целях повышения выхода искомой фазы представляется целесообразным увеличить массу исходных реагентов, тогда относительная доля эродированного графита снизится относительно массы металлов.

Серия экспериментов по получению NECs в плазме дугового разряда постоянного тока с изменением массы исходной загрузки проведена для проверки гипотезы о возможности повышения выхода искомых фаз. Каждый образец подвергался воздействию плазмы дугового разряда трижды при силе тока 200 А в течение 25 сек. На рисунке 4.24 представлены типичные картины рентгеновской дифракции полученных образцов. Первый эксперимент в данной серии (NEC_09) получен при массе исходной загрузки 1.0 г, содержащей только оксиды металлов (без добавления углерода). Характеризующая картина его картина дифракции (позиция 1 на рис. 4.24.) показывает наличие асимметрии дифракционных максимумов, что может быть свидетельством наличия более чем одной кубической фазы в составе полученного материала. Соответственно, дальнейшее повышение исходной массы (более 1.0 г) нецелесообразно с точки зрения желаемого продукта в виде однофазного высокоэнтропийного карбида. Кроме того, объем порошка оксидов металлов, занимаемый на дне тигля – катода в количестве больше 1.0 грамм не позволяет надежно инициировать дуговой разряд, т.к. смесь оксидов металлов является диэлектриком. Таким образом, дальнейшие исследования возможности увеличения массы исходного материала проводились с использованием ранее применяемой смеси углерода и оксидов металлов с массовым соотношением $1/4$. На картине рентгеновской дифракции 2-4 на рис. 4.24 (NEC_10, NEC_11, NEC_12) принципиально не отличаются от полученных ранее: однозначно идентифицируется графитоподобная структура и кубическая фаза NEC с параметром решетки $\approx 4,53 \text{ \AA}$ – $4,54 \text{ \AA}$. Соотношение абсолютных интенсивностей главных дифракционных максимумов NECs и графита возрастает примерно в 2.6

раз при увеличении массы исходного сырья с 0,5 г до 2,0 г (при соотношении масс смеси оксидов и углерода 1/4). Тем не менее в рассматриваемой серии экспериментов доминирующей фазой остается графит; при этом дальнейшее увеличение массы исходного материала ограничено рабочим объемом полости катода, обеспечивающей эффект самопроизвольного экранирования реакционного объема. Этот вывод обозначает необходимость разработки в дальнейшем методики выделения искомой фазы НЕС из синтезируемой смеси.

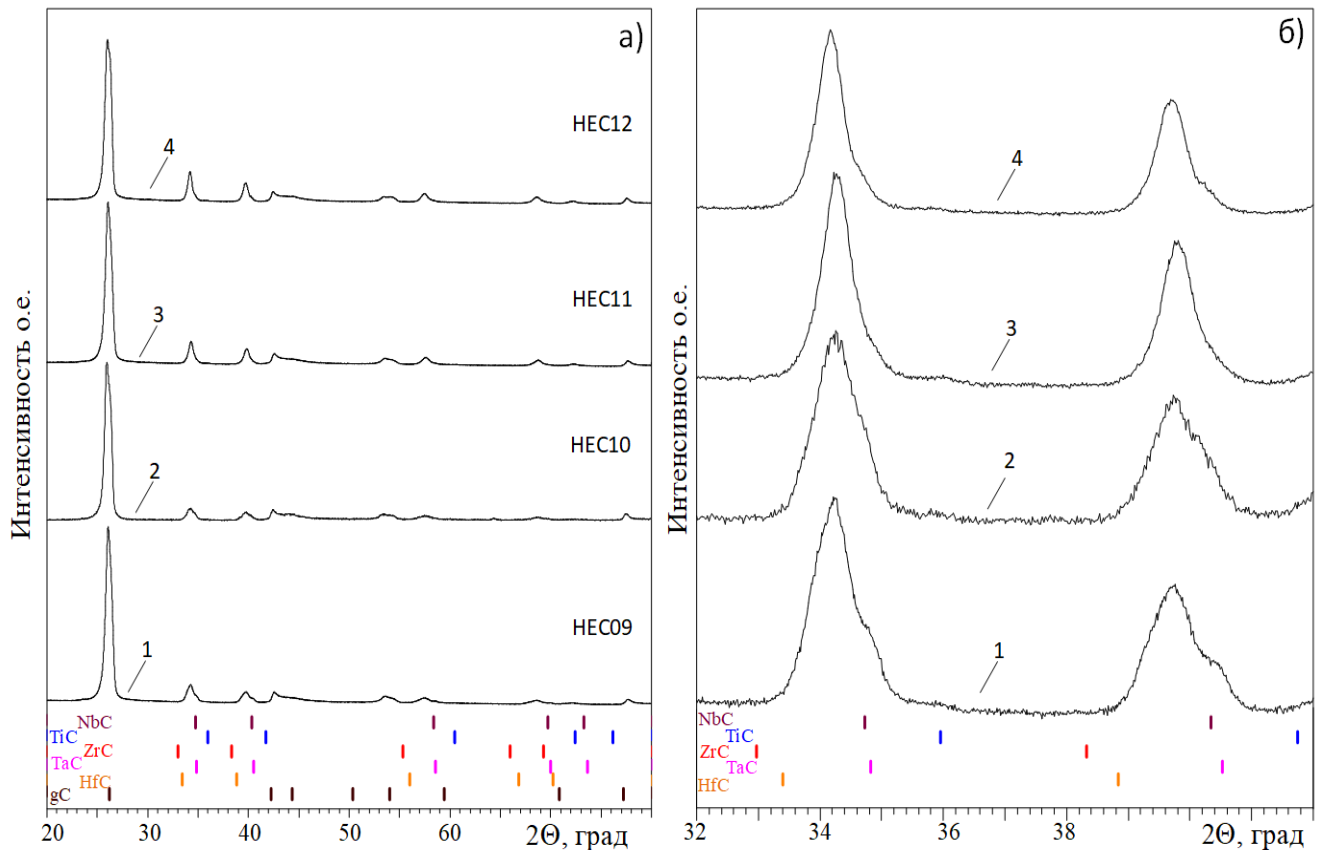


Рисунок 4.24 - Типичные картины рентгеновской дифракции порошковых материалов, полученных из смеси оксидов титана, циркония, ниобия, тантала и гафния (а – картины дифракции в диапазоне 2θ от 20 град. до 80 град, б – в диапазоне 2θ от 32 град. до 42 град.), полученные в результате трехкратного воздействия дугового разряда ($W \approx 480$ кДж): 1. без добавления углерода в исходную смесь, масса загрузки 1,0 г; 2. соотношение масс углерода и оксидов металлов 1/4, масса загрузки 0,5 г; 3. соотношение масс углерода и оксидов металлов 1/4, масса загрузки 1,0 г; 4. соотношение масс углерода и оксидов металлов 1/4, масса загрузки 2,0 г.

Микроразмерная фракция продукта синтеза изучена методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 4.25. представлены три основных типичных морфологических типов объектов в составе продуктов синтеза. Объекты первого типа (рис.4.25а) – это агломераты размерностью $\sim 50\text{-}70$ мкм с оплавленной поверхностью, в которой просматриваются многочисленные трещины. В теле агломерата под его оплавленной поверхностью просматриваются частицы округлой формы с размерами $\sim 1\text{-}4$ мкм.

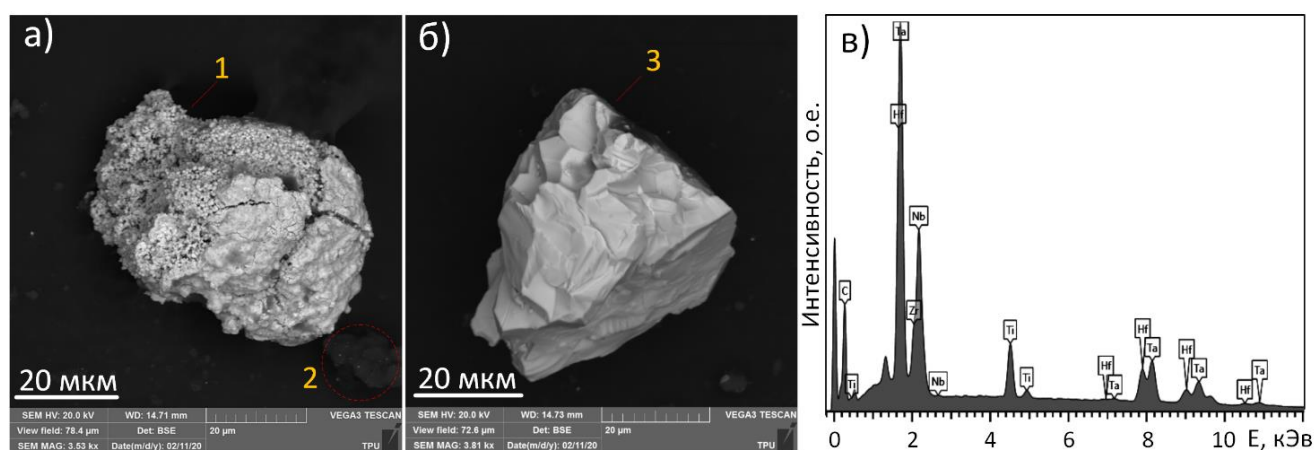


Рисунок 4.25 - SEM-снимки типичных синтезированных объектов в составе продуктов синтеза

Данные частицы, вероятно, могут образовываться в результате многократного воздействия электродуговой плазмы: на первом этапе формируются отдельные кристаллы и их агломераты, поверхность которых затем в результате повторного термического воздействия электродуговой плазмы оплавляется. Объекты третьего типа – это образования с наименьшей плотностью, очевидно, представляющие графитоподобную углеродную фазу с включениями в тело «матрицы» субмикронных и наноразмерных кристаллов с неразличимой при данных условиях съемки морфологией. Объекты третьего типа (рис. 4.25 б) это монолитные кристаллические образования с размерами до ~ 50 мкм, плоскими многочисленными гранями, образовавшимися, вероятно, в результате серии сколов. Согласно полученным снимкам, в том числе в режиме обратно отраженных электронов, не наблюдается областей с повышенной или пониженной плотностью материала в теле объектов первого и третьего типов, что может косвенно быть

свидетельством равномерного распределения химических элементов на уровне микроструктуры. Судя по типичному энергодисперсионному спектру, в составе продуктов синтеза однозначно идентифицируется углерод, титан, цирконий, ниобий, гафний и тантал, что соответствует химическому составу искомого высокоэнтропийного карбида. Согласно усредненным результатам качественного анализа, полученный материал содержит ~28,2 % (масс) углерода, ~7,7 % (масс) титана, ~7,9 % (масс) циркония, ~9,9 % (масс) ниобия, ~22,3 % (масс) гафния, ~21,9 % (масс) тантала, ~3,5 % (масс) кислорода, и нескольких процентов прочих примесей. Присутствие незначительного количества кислорода может свидетельствовать о присутствии некоторого количества оксидных фаз, что характерно для высокоэнтропийных карбидов (вне зависимости от метода синтеза материала или состава исходного сырья), как это отмечено в ряде работ, например, [311].

На рисунке 4.26. и 4.27 представлены типичные SEM-снимки и карты распределения химических элементов объектов первого и третьего типов составе продуктов синтеза.

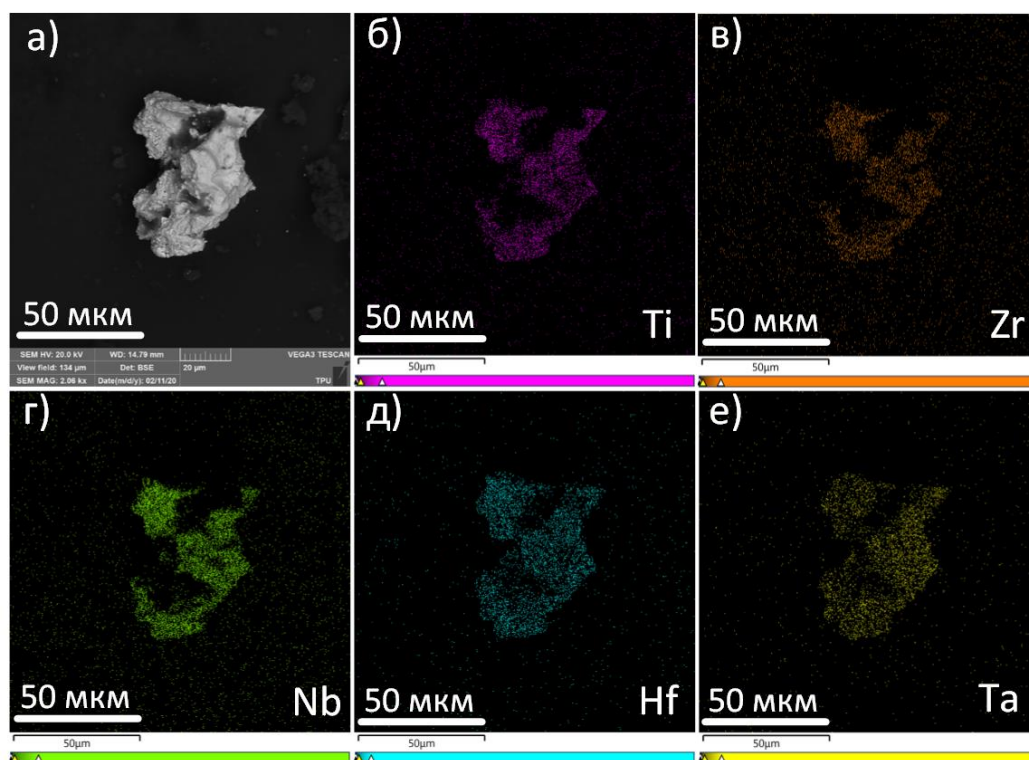


Рисунок 4.26 - Снимок агломерата кристаллических объектов в составе продукта синтеза (а) и соответствующие карты распределения химических элементов (б-е).

Типичные объекты, как видно, содержат в своем составе одновременно Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, которые, судя по картам химического состава, распределены по всему объему относительно равномерно с учетом искажений, вызванных рельефом поверхности, наличием пор или наложения на них других объектов.

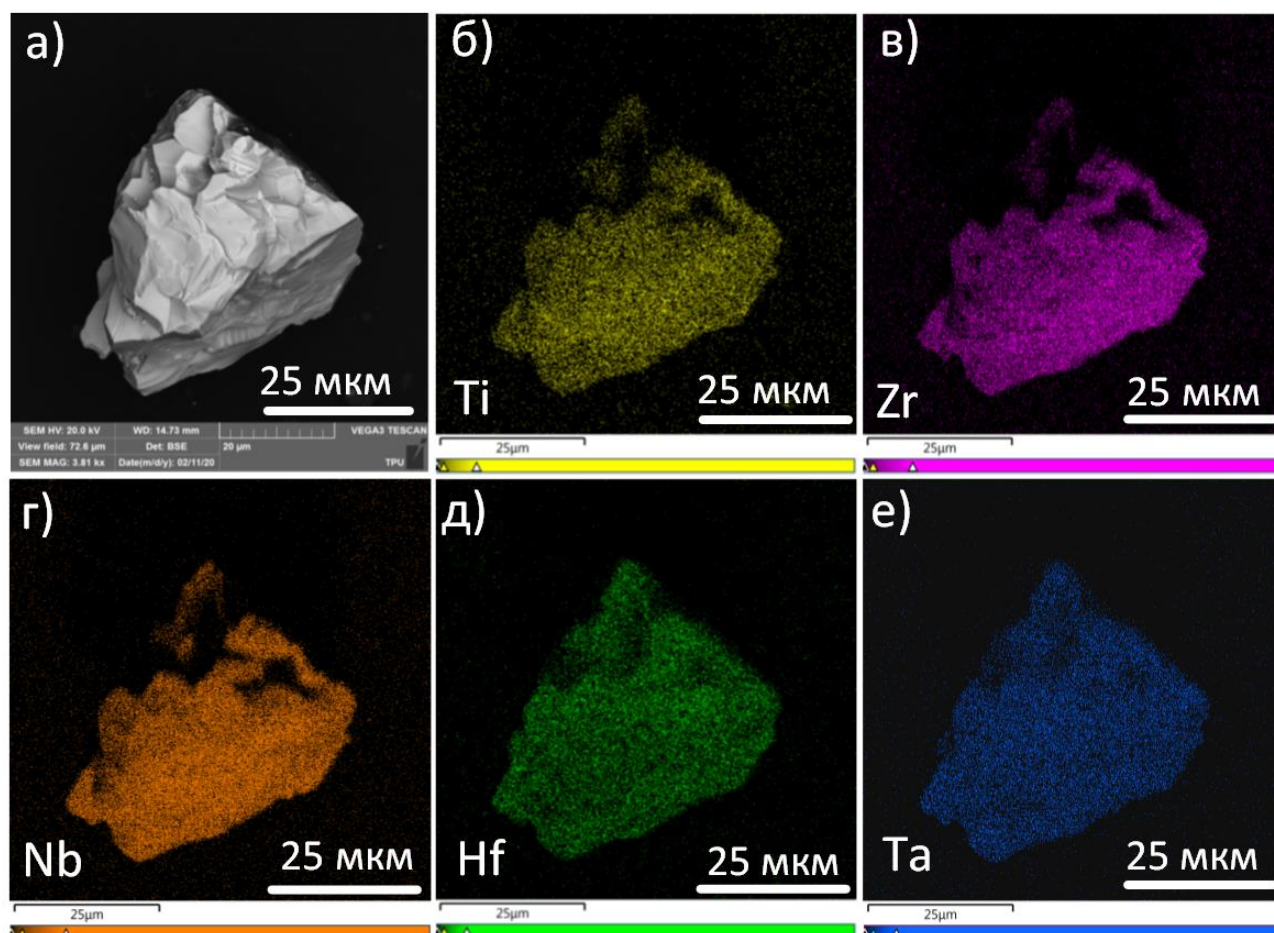


Рисунок 4.27 - Снимок отдельного кристаллического объекта в составе продукта синтеза (а) и соответствующие карты распределения химических элементов (б-е).

Для уточнения химического состава синтезированных кристаллических объектов был подготовлен шлиф образца в эпоксидном компаунде. Такой подход должен минимизировать погрешности, связанные с неоднородностью рельефа поверхности образца. На рисунке 4.28. представлены результаты растровой электронной микроскопии шлифа поликристаллического объекта в составе продукта синтеза. В его теле видны трещины и сколы, а также отдельные зерна в структуре, которые более четко прослеживаются в режиме обратно отраженных электронов. В BSE-детекторе все зерна имеют одинаковую плотность, что косвенно

может быть свидетельством отсутствия в структуре материала зерен, представляющих фазы карбидов отдельных металлов (титана, циркония, ниобия, гафния, тантала). Основная масса зерен характеризуется размерами менее 1 мкм, как это видно по построенному распределению (рис. 4.28 в).

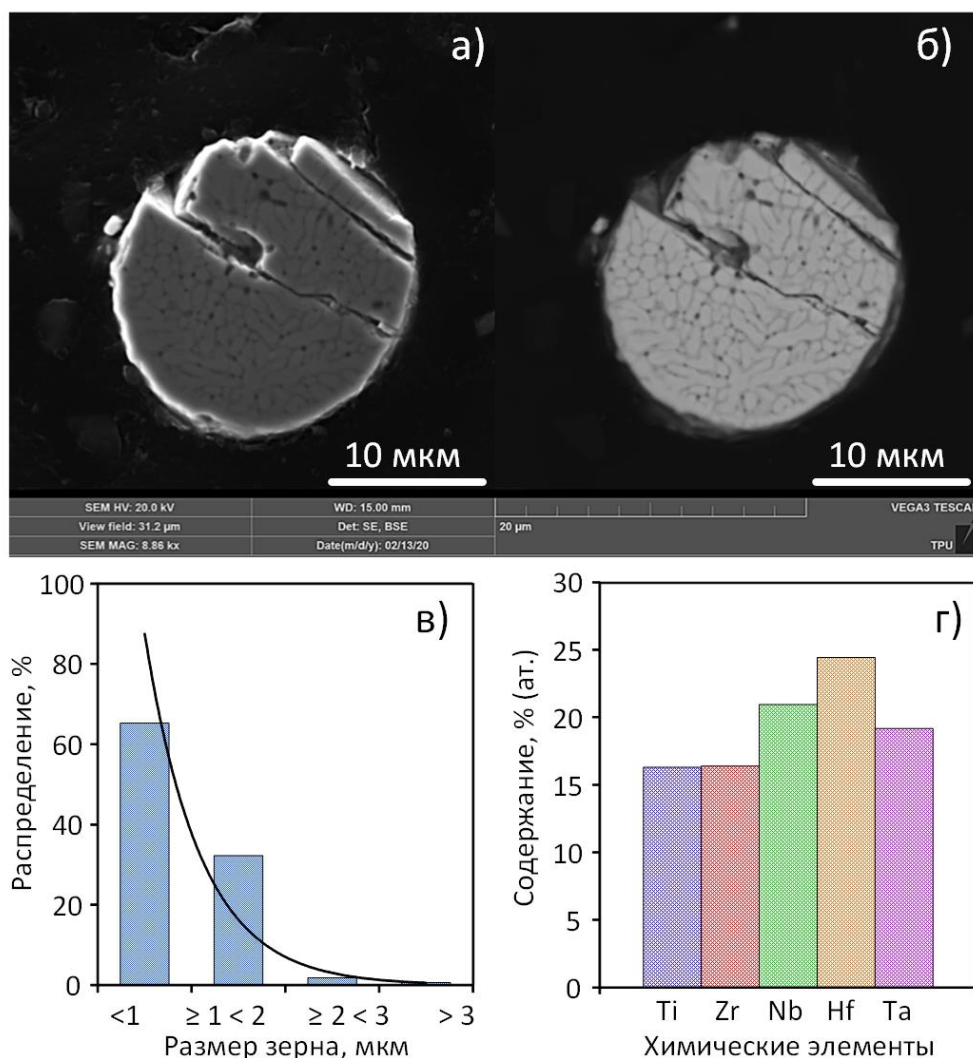


Рисунок 4.28 - Результаты растровой электронной микроскопии шлифа поликристаллического объекта в составе продуктов синтеза: а) снимок в детекторе вторичных электронов, б) снимок в детекторе обратно-отраженных электронов, в) распределение зерен в кристалле по размерам, г) усредненное по серии измерений содержание титана, циркония, ниобия, гафния, тантала (без учета в количественном анализе углерода).

В этом кристаллическом объекте и подобным ему, содержатся одновременно титан, цирконий, ниобий, гафний и тантал. Согласно усредненным данным серии измерений химического состава материал содержит значительное количество

углерода, который содержится как непосредственно в анализируемом материале, эпоксидном компаунде, а также в напыленном для снятия заряда углеродном слое. В этой связи для оценки соотношения концентраций атомов металлов в составе полученного высокоэнтропийного карбида из расчета количественного анализа был удален углерод, а также прочие элементы, представляющие незначительный объем примесей. Согласно полученным усредненным данным, в полученном материале содержится 16,3 % (ат.) титана, 16,4 % (ат.) циркония, 20,9 % (ат.) ниобия, 24,4 % (ат.) гафния, 19,2 % (ат.) тантала и 2,8 % (ат.) кислорода. Среднее значение этих величин составляет 19,4 % (ат.) при среднеквадратичном отклонении 3,4 % (ат.). Соответственно, с учетом возможных погрешностей и неоднородностей материала можно считать, что соотношение компонентов высокоэнтропийного карбида близко в эквимольному.

Анализ химического состава шлифа отдельного кристалла вдоль линии по его продольной стороне (с шагом 1 мкм) представлен на рис. 4.29.

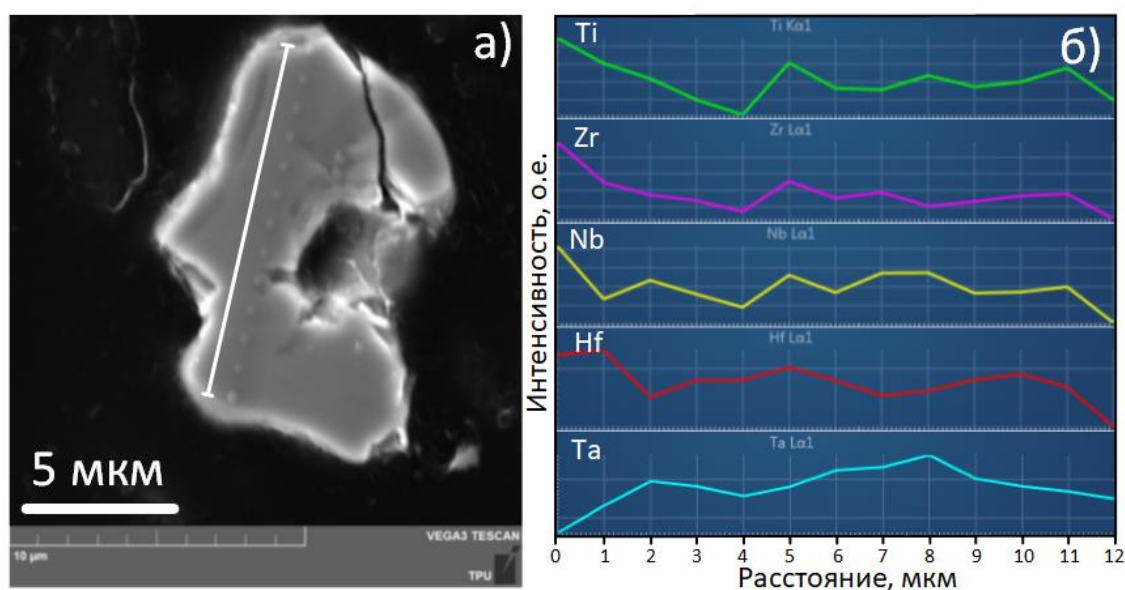


Рисунок 4.29 - Снимок кристаллического объекта в составе продукта синтеза (а) и диаграммы распределения химических элементов вдоль кристалла (б).

Видно, что практически во всех точках измерения присутствуют все химические элементы в пределах возможных искажений. По совокупности данных растровой электронной микроскопии, можно утверждать, что в составе продукта синтеза присутствуют кристаллические микронные и субмикронные объекты с

различной морфологией, содержащие одновременно Ti, Zr, Nb, Hf, Ta. В совокупности с данными рентгеновской дифрактометрии, можно утверждать, что данные объекты являются высокоэнтропийным карбидом $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данные растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии в отношении наличия в продукте синтеза кристаллов с кубической структурой, содержащих Ti, Zr, Nb, Ta, Hf (рис. 4.30-4.32).

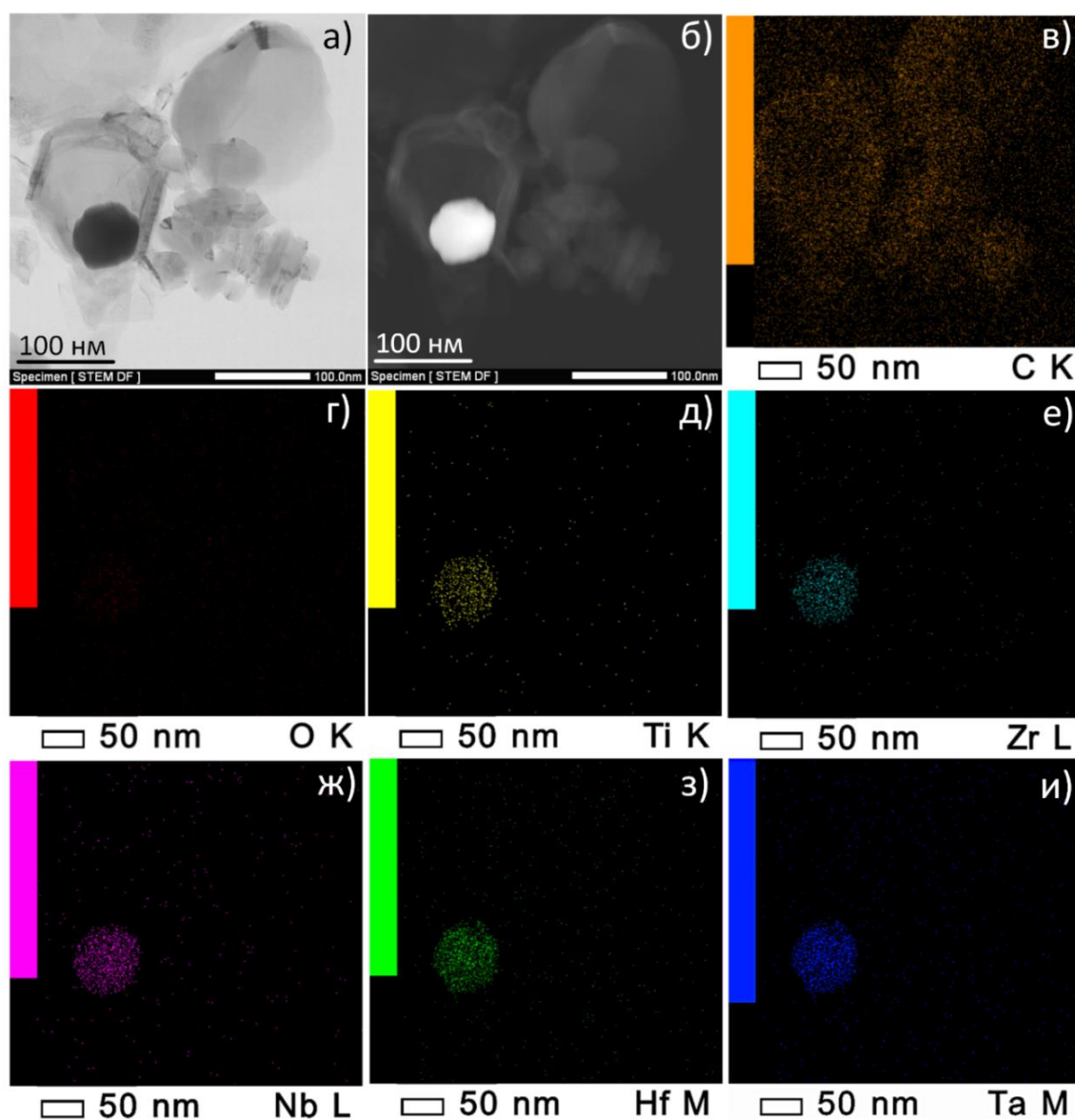


Рисунок 4.30 - Результаты энергодисперсионного анализа на базе просвечивающего электронного микроскопа: а) светлопольный STEM-снимок, б) темнопольный STEM-снимок, в-и) карты распределения химических элементов (C, O, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)

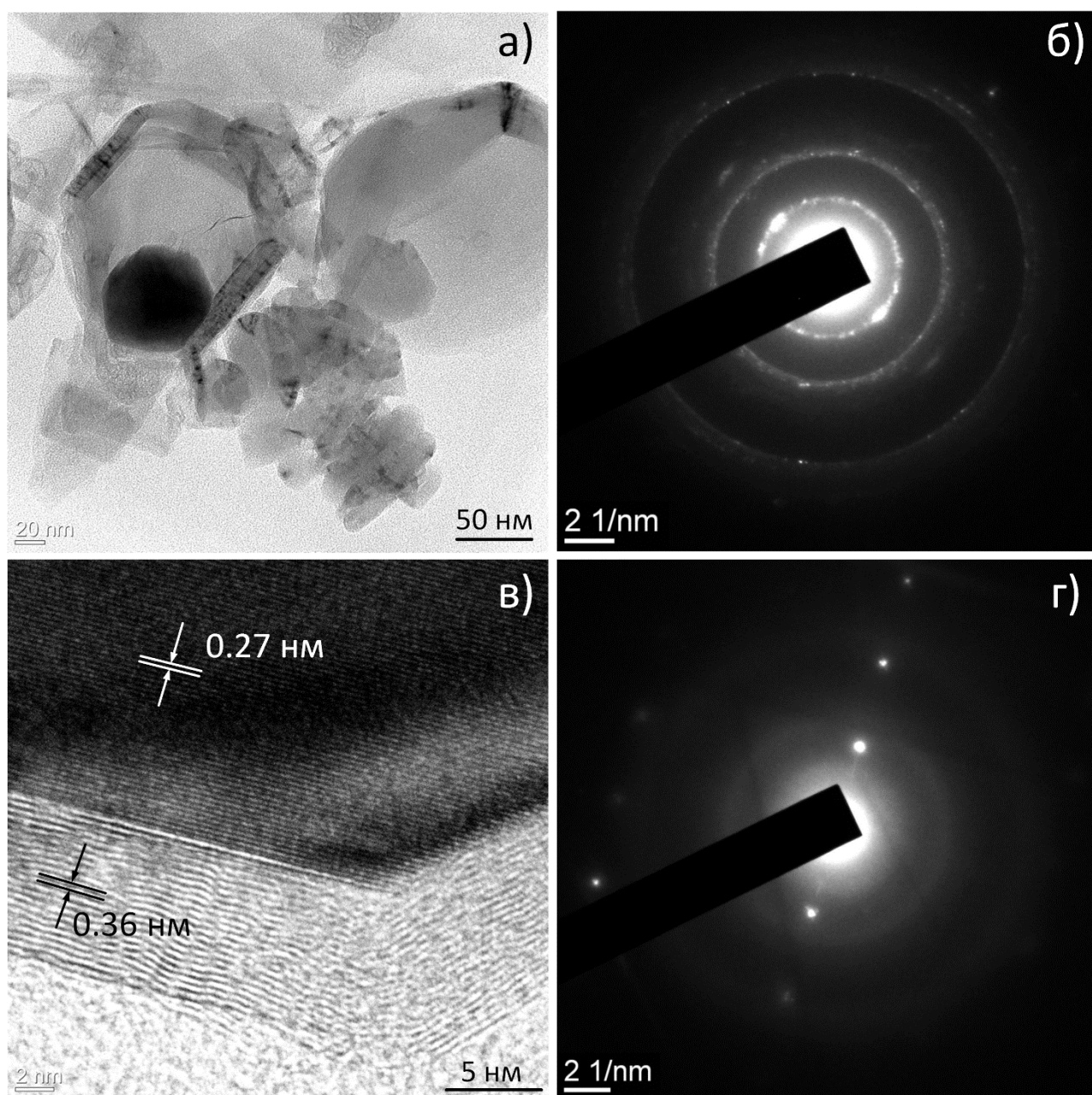


Рисунок 4.31 - Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения: а) светлопольный ТЕМ снимок, б) картина дифракции электронов с области углеродной матрицы; в) снимок кристалла НЕС в режиме прямого разрешения, г) картина дифракции электронов с кристалла НЕС.

На рисунке 4.30 представлены типичные светлопольный и темнопольный STEM-снимки и карты распределения химических элементов, по которым видно, что в продукте присутствуют относительно плотные ограниченные объекты с размерами менее 100 нм. Контур объекта повторяют карты распределения химических элементов Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, при этом по карте кислорода видно, что

он не контрастирует ни с какими объектами на снимках. Рассматриваемые кристаллы, как правило, находятся в скоплении углеродных частиц или в теле углеродной матрицы, имеющих графитоподобную структуру (рисунок 4.31). На SAED, снятой с области углеродной матрицы идентифицируется 5 дифракционных колец, соответствующих отражениям семейств плоскостей графитоподобной структуры: $d \approx 3.60 \text{ \AA}$, $d \approx 2.14 \text{ \AA}$, $d \approx 1.78 \text{ \AA}$, $d \approx 1.27 \text{ \AA}$, $d \approx 1.18 \text{ \AA}$. На картине дифракции электронов, снятой непосредственно с кристалла на рисунке 4.31 (в, г) можно идентифицировать межплоскостные расстояния $d \approx 2.66 \text{ \AA}$, $d \approx 1.34 \text{ \AA}$, $d \approx 1.08 \text{ \AA}$. Считая идентифицированное межплоскостное расстояние $d \approx 2.66 \text{ \AA}$, соответствующим hkl 111, расчетный параметр кубической решетки составляет $4,61 \text{ \AA}$, что с учетом возможных погрешностей соответствует результатам рентгеновской дифрактометрии и известным данным о высокоэнтропийных карбидах (TiZrNbHfTa)C. На снимке в режиме прямого разрешения видно, что рассматриваемым частичкам характерна структура типа «оболочка-ядро». Оболочка, как правило, состоит из нескольких десятков слоев, с межплоскостным расстоянием $d \approx 3,6 \text{ \AA}$, т.е. оболочка с высокой вероятностью принадлежит к структуре графитоподобной углеродной фазы. На картине дифракции ей могут соответствовать два сильно размытых кольца. В ядре частички просматривается хорошо упорядоченная структура с межплоскостными расстояниями $d \approx 2,7 \text{ \AA}$. Важным результатом следует считать, что в получаемых частичках не обнаружено структур, соответствующим бинарным карбидам титана, циркония, ниобия, гафния и тантала, т.е. рассматриваемые объекты не являются поликристаллами, состоящими из отдельных карбидов переходных металлов; данные кристаллы характеризуются однородной структурой равномерным распределением всех входящим в их состав химических элементов.

В целях демонстрации факта наличия в рассматриваемых продуктах синтеза идентифицированных частичек высокоэнтропийного карбида (TiZrNbHfTa)C представлен рисунок 4.32, на котором представлен типичный светлопольный STEM-снимок и карты распределения химических элементов в скоплении

множества частичек продукта синтеза. Видно, что частички погружены в углеродную матрицу и содержат одновременно Ti, Zr, Nb, Hf, Ta.

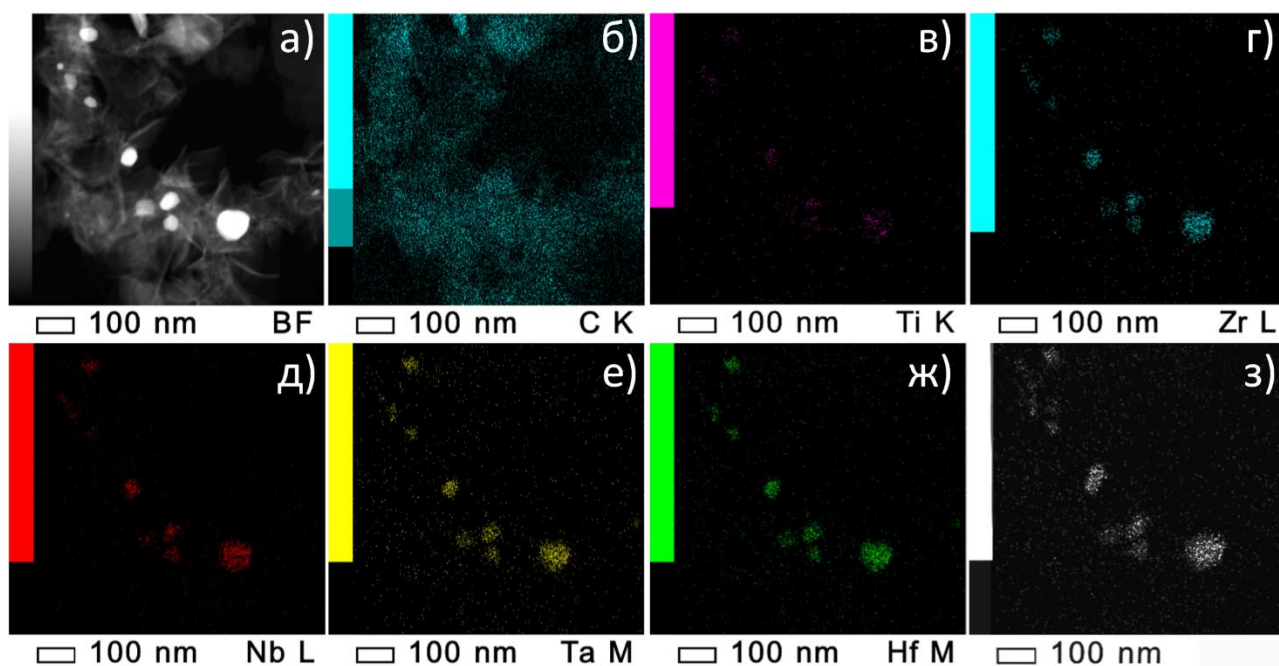


Рисунок 4.32 - Результаты энергодисперсионного анализа на базе просвечивающего электронного микроскопа: а) темнопольный STEM-снимок; б-ж) карты распределения химических элементов (C, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf); з) совмещенная карта химических элементов Ti, Zr, Nb, Ta, Hf

Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают результаты рентгеновской дифрактометрии и растровой электронной микроскопии. В продукте обнаружены частички, идентифицированные как принадлежащие фазе высокоэнтропийного карбида $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ с кубической решеткой.

По результатам проведенных исследований получен патент на способ получения однофазного высокоэнтропийного карбида $(\text{TiZrNbTaHf})\text{C}$ в форме твердого раствора с кубической решеткой типа NaCl разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом [189]. При этом для реализации синтеза необходимо произвести обработку исходной смеси оксидов металлов и углерода электродуговой плазмой не менее трех раз, с суммарным количеством подведенной энергии не менее 480 кДж с плотностью потока не менее до $29,0 \text{ Вт/мм}^2$ (при использовании исходной смеси до 2 г, в которой содержится не более 4 массовых

частей смеси оксидов соответствующих металлов и не менее 1 массовой части углерода). Параметр решетки кубической фазы составляет по данным серии экспериментов $\sim 4.53\text{--}4.54 \text{ \AA}$, что соответствует опубликованным ранее (известным) сведениям о данном материале. В продукте идентифицируются частички как микронного, так и наноразмерного диапазонов, которые содержат одновременно Ti, Zr, Nb, Ta, Hf в близком к эквимольному соотношению. Наноразмерные частички высокоэнтропийного карбида окружены графитоподобной оболочкой. Согласно проведенному анализу литературных данных, **высокоэнтропийный карбид (TiZrNbTaHf)C впервые получен с применением безвакуумного электродугового метода.** Дальнейшие исследования в этой области проведены в области модернизации метода для подавления образования примесной фазы графита и исследования некоторых характеристик, получаемых безвакуумным электродуговым методом высокоэнтропийных карбидов и карбидов отдельных металлов.

4.2.4. Модернизация безвакуумного электродугового реактора для получения ультратугоплавких карбидов металлов системы Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C с минимизацией доли эрозионного графита

Представленные выше результаты экспериментальных исследований показывают возможность получения кубических карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала и высокоэнтропийного карбида (TiZrNbHfTa)C разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом. Основными недостатками изложенного метода является низкое содержание искомой фазы, а также в случае получения высокоэнтропийного карбида – необходимость трехкратной обработки материала. Эти недостатки не позволяют рассматривать разрабатываемый метод как научно-технические основы будущей технологии получения ультратугоплавких карбидов. Для модернизации метода была проведена серия экспериментов, основной идеей которой была реализация процесса в условиях изоляции обрабатываемого электродуговой плазмой исходного сырья от электроэрозионного углерода, загрязняющего продукт несвязанным углеродом и повышения доли металлов в исходной смеси до стехиометрической. В качестве

исходных материалов использовались коммерческие порошки металлов (титана, циркония, ниобия, гафния, тантала) со средним размером частиц порядка 10 мкм, а также ультрадисперсный углеродный порошок торговой марки «Сибунит» (с удельной поверхностью более 350 м²/г). Использование порошков металлов в отличие от оксидов позволяет одновременно повысить содержание соответствующего химического элемента в условиях ограниченного объема реакционной зоны, а также обеспечивает электрическую проводимость смеси на дне графитового тигля – катода. Использование ультрадисперсного углерода позволяет обеспечить его равномерное распределение в исходных смесях. Для проведения серии экспериментов готовились эквимольные смеси соответствующих металлов и углерода для получения карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, а также высокоэнтропийного карбида состава Ti-Zr-Nb-Nf-Ta-C, которые закладывались на дно графитового тигля (катода) в специальную проточку в форме кольца в объеме дна катода. После закладки исходного сырья полость дна тигля покрывалась графитовой прокладкой, выполненной в форме цилиндра с диаметром, равным диаметру дну катода и высотой ~1,5-2,0 мм. Эта углеродная прокладка являлась сменным вторым дном тигля катода. В полости графитового катода поджигался дуговой разряд. После проведения эксперимента углеродная прокладка удалялась вместе с катодным депозитом и порошком графита, что позволило отделить реакционную зону от зоны горения дуги и распыления графитового анода. С учетом данных проведенных ранее серий экспериментов, а также с учетом повышения содержания металла в исходной смеси было принято решение увеличить время воздействия до 45 сек, а также повысить силу тока до 220 А. При этом для достижения наибольшей плотности потока энергии были использованы катоды с диаметром внутренней полости равным 16 мм. Плотность потока энергии составила до ~35,2 Вт/мм², а среднее количество подведенной энергии (по определенное по серии экспериментов) составило 318 кДж. Такие энергетические параметры разрядного контура являются максимальными, при которых уже происходит повреждение (расплавление) токоведущих держателей электродов. Типичные исходные данные серии

экспериментов представлены в таблице 4.5. Следует отметить, что по сравнению с проведенной ранее серии экспериментов (таблицы 4.1, 4.2) в рассматриваемой серии удалось повысить количество подведенной энергии практически в 2 раза, а именно, в среднем по серии до ~318 кДж (за один рабочий цикл установки).

Таблица 4.5. Основные параметры серии экспериментов по получению карбидов переходных металлов и высокоэнтропийного карбида

№	Шифр	I, А	t, с	ΣW , кДж	Состав исходного сырья
1	TiC02	220	45	318	Ti, C
2	ZrC02				Zr, C
3	NbC02				Nb, C
4	HfC02				Hf, C
5	TaC02				Ta, C
6	HEC13				Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, C

На рисунке 4.33 представлены типичные картины рентгеновской дифракции полученных образцов. Видно, что основной кристаллической фазой во всех случаях является кубическая структура, о чем свидетельствует симметрия чередования дифракционных максимумов. На уровне следов идентифицируются дифракционные максимумы, которые могут принадлежать фазе графита, фазам отдельных металлов, - остатков непрореагировавших реагентов. Для каждого карбида определены параметры решетки, которые составили: 4,318 Å для фазы карбида титана, 4,680 Å для фазы карбида циркония, 4,468 Å для фазы карбида ниобия, 4,612 Å для фазы карбида гафния, 4,453 Å для фазы карбида тантала, и 4,506 Å для фазы высокоэнтропийного карбида (TiZrNbTaHf)C. Такие параметры решетки хорошо соответствуют эталонным и литературным данным (таблица 4.3).

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 4.34), полученные материалы состоят из агломератов с размерами порядка нескольких десятков микрометров; при этом в свою очередь в теле агломератов просматриваются отдельные кристаллы с размерами от порядка 1 мкм до нескольких мкм. Более мелкие (субмикронные) объекты в составе агломератов не

просматриваются ввиду ограниченных возможностей используемого растрового микроскопа. Анализ снимков в режимах обратных электронов и обратно-отраженных электронов показывает, что полученные образцы однородны, в них доминирует одна кристаллическая фаза. По данным энергодисперсионного анализа, образцы состоят из металлов (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) и углерода. В незначительных количествах идентифицируется кислород, его содержание колеблется в среднем не превышает 2-3 %.

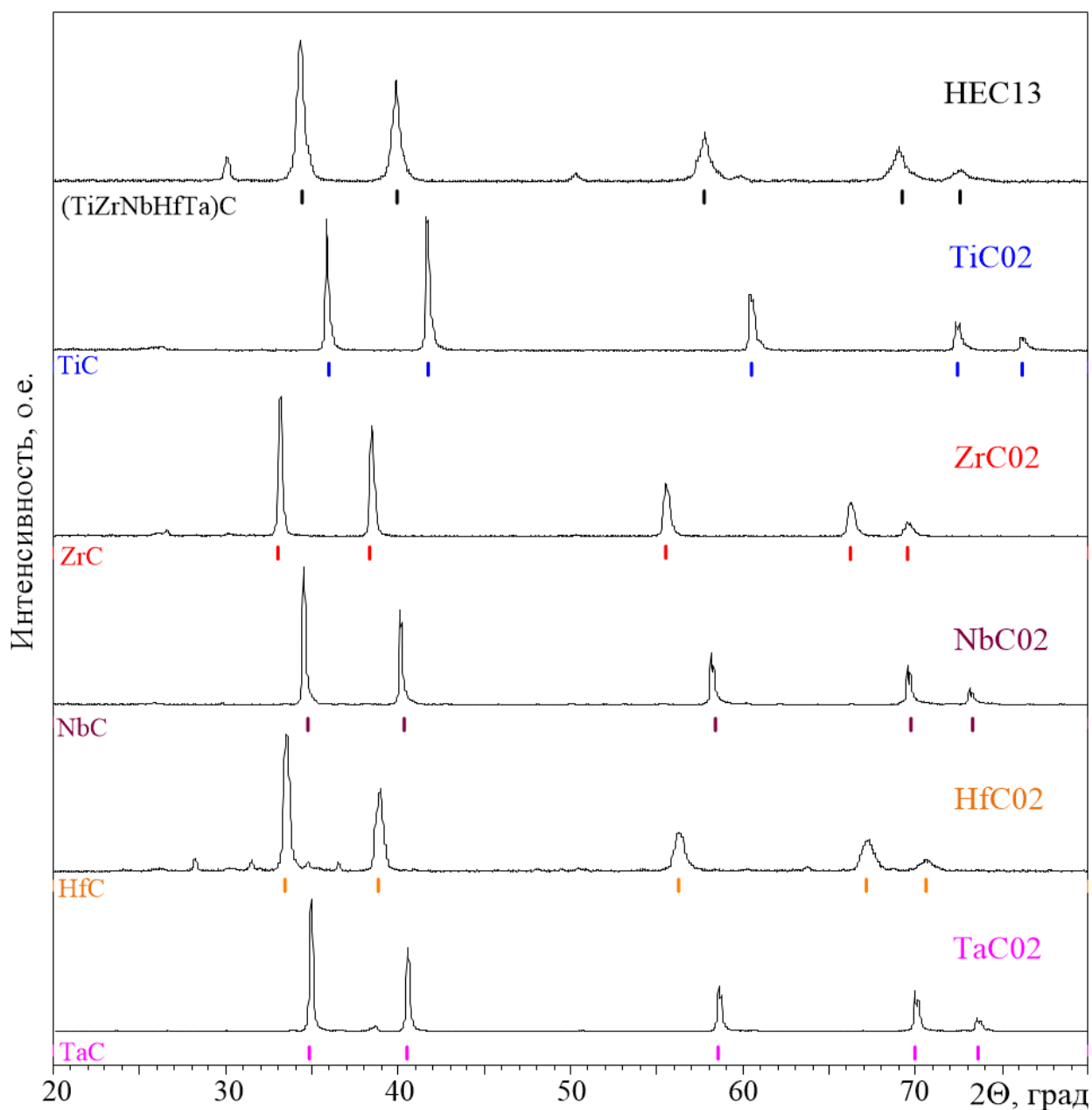


Рисунок 4.33 - Рентгеновские дифрактограммы полученных карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, а также высокоэнтропийного карбида (TiZrNbHfTa)C

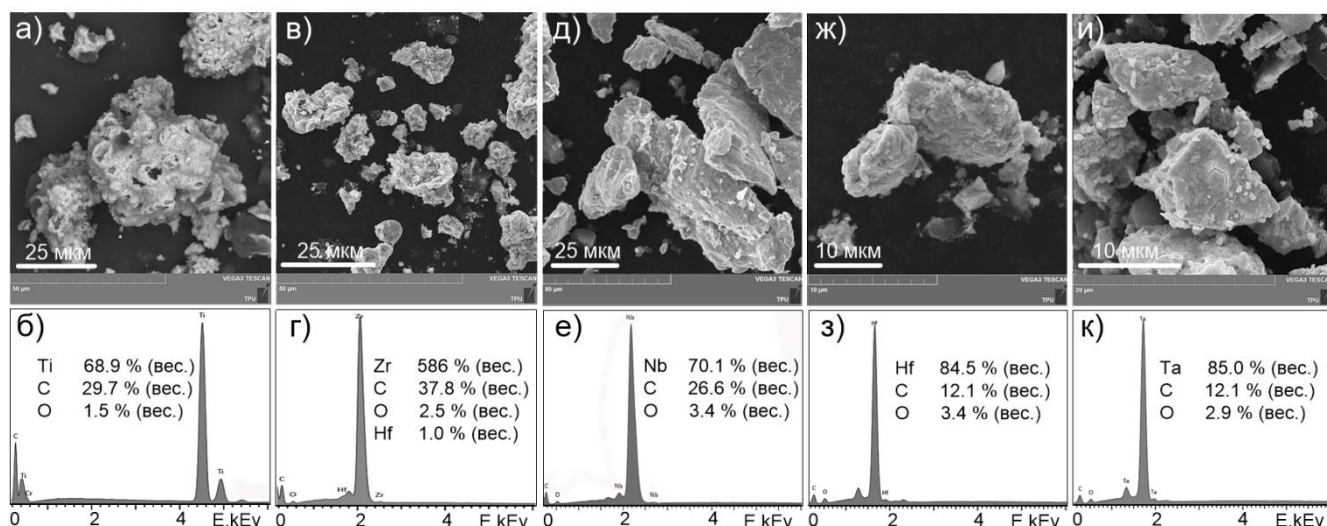


Рисунок 4.34 - Типичные снимки, полученные на растровом электронном микроскопе, а также соответствующие энергодисперсионные спектры полученных образцов: а, б) TiC_{0.2}; в, г) ZrC_{0.2}; д, е) NbC_{0.2}; ж, з) HfC_{0.2}; и, к) TaC_{0.2}.

По данным растровой электронной микроскопии образца типа НЕС13 (рис. 4.35) также можно сказать, что материал состоит из агломератов отдельных частиц с размерами порядка от одного до нескольких микрометров, при этом размеры агломератов составляют несколько десятков микрометров. Анализ снимков в режиме фазового контраста показывает, что материал практически однороден, доминирует одна кристаллическая фаза. Типичный энергодисперсионный спектр показывает, что материал состоит из титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, углерода, а также кислорода и азота. Анализ данных 8 измерений химического состава энергодисперсионным методом показал, что материал состоит из 15,9 % ± 2,9 % углерода, 5,8 % ± 0,7 % титана, 18,3 % ± 2,1 % циркония, 11,3 % ± 1,3 % ниобия, 23,2 % ± 4,2 % гафния, 20,9 % ± 1,0 % тантала, 4,2 % ± 0,7 % кислорода, а также до 0,4 % других химических элементов, являющихся примесями. С учетом относительно невысокой точности количественного энергодисперсионного анализа можно считать, что рассматриваемый материал является высокоэнтропийным карбидом, содержащим Ti, Zr, Nb, Hf, Ta. Наличие кислорода представляется нормальным в таких количествах ввиду хранения образцов в воздушной среде, а также возможности присутствия незначительного количества

оксидной фазы, что характерно для высокоэнтропийных карбидов в целом, как это отмечено выше.

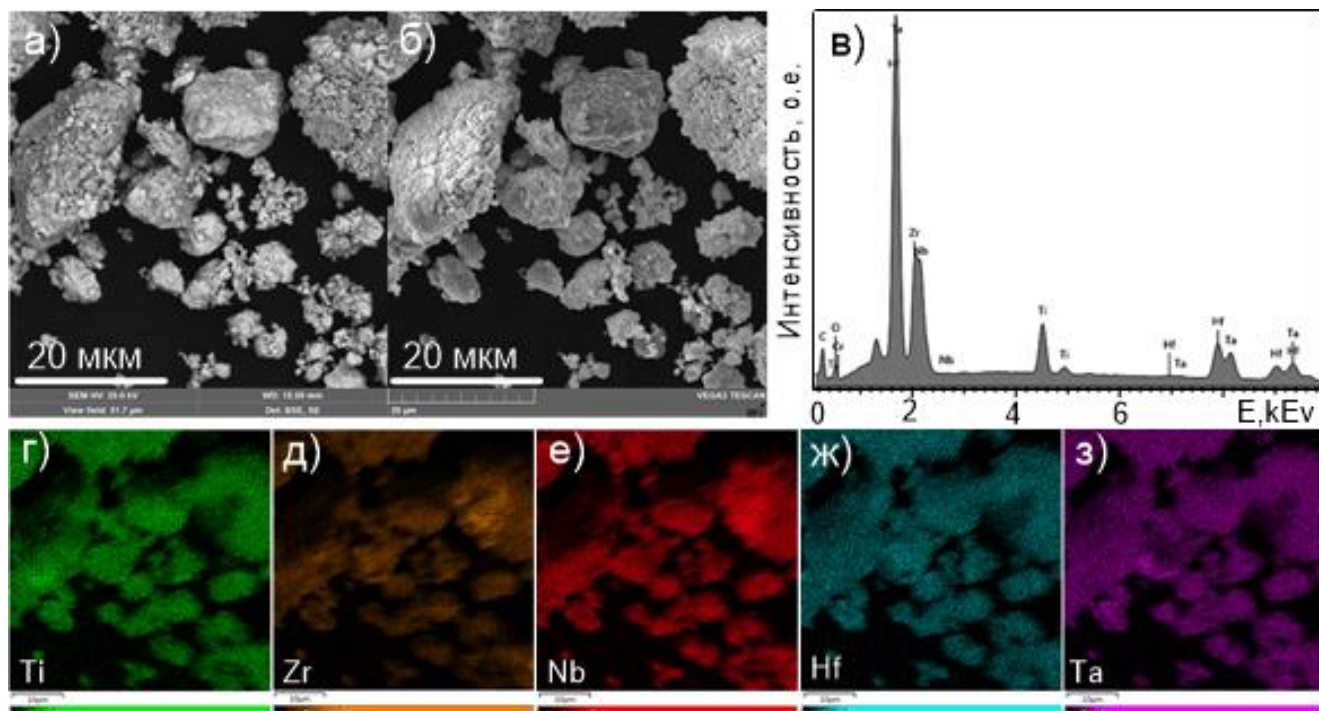


Рисунок 4.35 - Типичные результаты растровой электронной микроскопии высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 : а) снимок в режиме обратных электронов, б) снимок в режиме обратно-отраженных электронов, в) типичный энергодисперсионный спектр, г – ж) соответствующие карты распределения титана, циркония, ниобия, гафния и тантала.

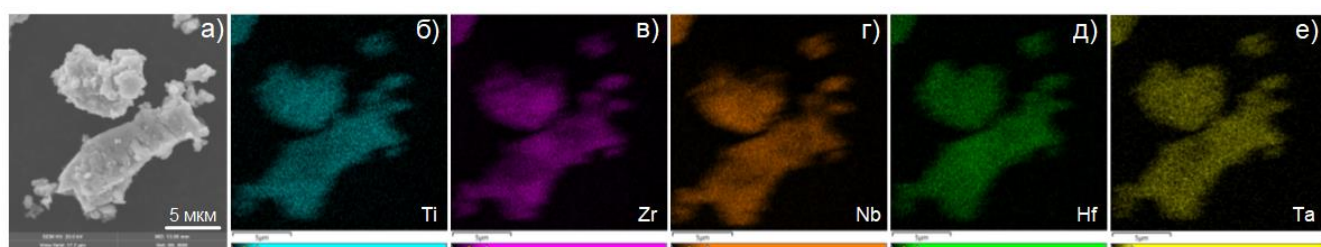


Рисунок 4.36 - Типичные результаты растровой электронной микроскопии высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 : а) снимок в режиме обратно-отраженных электронов, б – е) соответствующие карты распределения титана, циркония, ниобия, гафния и тантала.

Анализ карт распределения химического состава (рис. 4.35, 4.36) показывает, что химические элементы практически равномерно распределены, все химические элементы содержатся во всех агломератах частиц. В этой связи следует считать,

что данные растровой электронной микроскопии подтверждают результаты рентгеновской дифрактометрии, свидетельствуют о получении высокоэнтропийного карбида, содержащего титан, цирконий, ниобий, гафний и тантал.

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 (рис. 4.37).

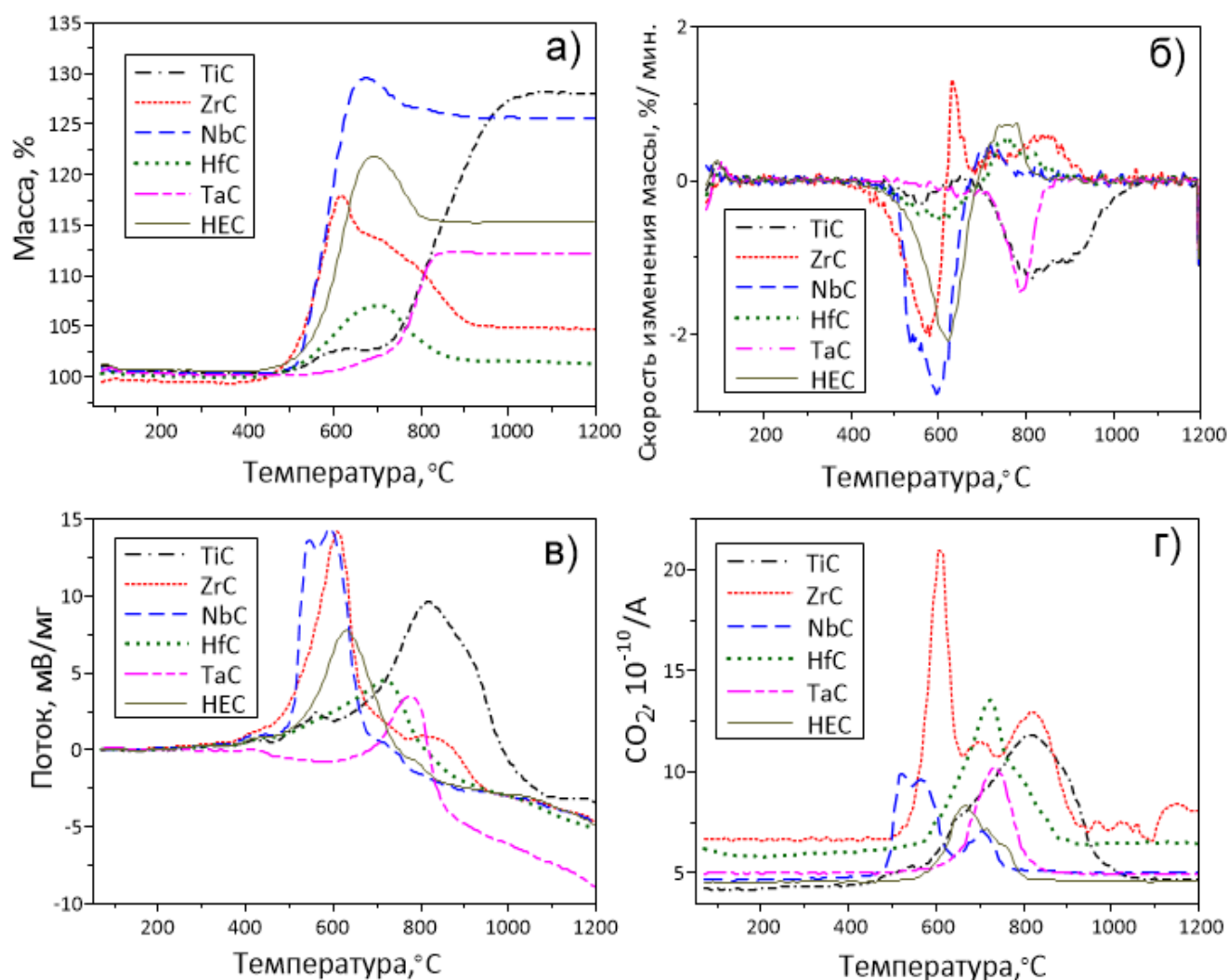
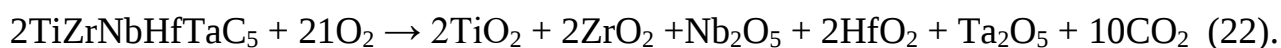
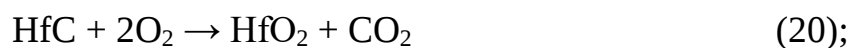
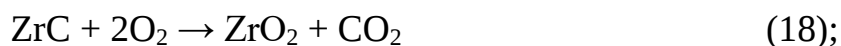


Рисунок 4.37 - Результаты дифференциального термического анализа полученных образцов карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 : а) ТГ-кривые, б) ДТГ-кривые, в) ДСК-кривые, г) масс-спектрометрические профили, соответствующие $m/z = 44$ (CO_2).

На рис. 4.37. представлены кривые изменения массы (ТГ-кривые), кривые, соответствующие первой производной от функции изменения массы (ДТГ-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 известными уравнениями реакции:



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 идентифицировать как горение фазы 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 (на интервале свыше $600 - 700^\circ\text{C}$). Основные характеристики процесса горения в сравнении с литературными данными представлены в таблице 4.6. (для процесса горения карбидов). В таблице 4.6. приняты следующие обозначения: t_n – температура начала процесса окисления, t_m – температура при которой наблюдается максимальная скорость набора массы, t_o – температура окончания процесса окисления (карбидов), d_m – максимальная скорость набора массы, q_m – максимальный тепловой поток.

Таблица 4.6. Основные параметры процесса окисления карбидов металлов

Обр.	t _н , °C		t _м , °C		t _о , °C		Δm, %		d _м , %/мин	q _м , мВт/мг
	эксп.	[331]	эксп.	[331]	эксп.	[331]	эксп.	[331]		
TiC02	474	-	817	-	1010	-	27	-	-1,26	9,62
ZrC02	519	660	609	700	937	750	18,5	18,4	-2,031	14,24
NbC02	510	540	591	610	772	700	28,0	25,9	-2,78	14,42
HfC02	490	732	718	800	973	960	6,9	9,6	-0,88	4,55
TaC02	684	742	774	790	843	900	12,0	13,9	-1,44	3,51
HEC13	386	785*	629	850*	835	1000*	21,0	15,5*	-2,08	7,79

* высокоэнтропийный карбид (Hf-Ta-Zr-Nb)C [339]

В таблице 4.6. видно, что все образцы набирают массу в процессе окисления, причем, изменение массы для полученных образцов близко в пределах возможных погрешностей к литературным данным; это косвенно дополнительно подтверждает, что полученные материалы являются карбидами переходных металлов. При этом по данным таблицы 4.6. видно, что температура начала процесса окисления полученных в данной работе материалов в среднем ниже, а температура окончания процесса выше, чем в работе [339]. Известно, что на процессы окисления существенно оказывают влияние дисперсность порошка, состав, примесей; кроме того, на результаты дифференциального термического анализа могут влиять параметры съемки, в частности, скорость нагрева, количественный состав окислительной среды. Все это, помимо возможных инструментальных погрешностей, может быть причиной отличий, полученных экспериментальных данных от литературных. Кроме того, ввиду отсутствия данных о параметрах процесса окисления высокоэнтропийных карбидов состава (TiZrNbHfTa)C, в таблице 4.6. представлены данные для высокоэнтропийного

карбида состава $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$, отличающегося от экспериментально полученного отсутствием в структуре титана.

4.3. Выводы о возможности синтеза, особенностях и закономерностях электродугового безвакуумного синтеза карбидов переходных металлов IV-V групп и высокоэнтропийного карбида $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$

По совокупности представленных данных можно сделать вывод о возможности синтеза карбидов титана, циркония, ниобия, гафния, тантала, а также высокоэнтропийного карбида разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом. При этом с использованием разделительной прокладки (мишени) из углеродного войлока между исходным сырьем и электродуговой плазмой возможно ограничить загрязнение продукта графитом, являющимся следствием процесса эрозии анода. Соответственно, решена одна из главных технологических проблем электродуговых методов синтеза в целом и в том числе и разрабатываемого безвакуумного метода, заключающаяся в смешивании продукта синтеза с материалом электродов разрядного контура. Предложенное техническое решение позволяет получать продукт, в котором доминируют искомые фазы карбидов металлов и неметаллов, в том числе высокоэнтропийных карбидов, что позволяет считать разрабатываемый метод научно-технической основой для будущей промышленной технологии получения карбидов в атмосферной электроразрядной плазме.

В ходе проведенного исследования удалось обеспечить параметрами разрядного контура, а именно, плотностью потока энергии и количеством подведенной энергии формирование однофазного твердого раствора высокоэнтропийного карбида состава $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ ввиду достижения необходимого диапазона температур. Отдельно следует отметить, что удалось в отличие от аналогов обеспечить гомогенность продукта синтеза в результате однократного дугового воздействия (с продолжительностью 45 сек при силе тока 220 А). Результаты, полученные в разделе 4.2. открывают возможность к реализации дальнейшего синтеза высокоэнтропийных карбидов другого химического состава, теоретические изыскания которых активно ведутся в

настоящее время во всем мире, о чем свидетельствует ряд современных публикаций об использовании различных расчетных методов и прогнозах существования нескольких десятков высокоэнтропийных карбидов [315-316].

Основные результаты четвертой главы изложены в статьях, опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях [340-343]; реализованные решения опубликованы в виде патента на способ получения карбида титана, способ получения высокоэнтропийного карбида $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ и устройство для их реализации [184, 188, 189].

ГЛАВА 5. Разработка физических основ технологии синтеза материалов на основе карбида кремния при утилизации промышленных отходов безвакуумным методом.

5.1. О синтезе карбида кремния и получении материалов на его основе.

5.1.1. Основные методы получения и характеристики карбида кремния.

Карбиды кремния благодаря широкому спектру физико-механических и электрофизических свойств находят применение в различных отраслях науки и техники, таких как производство перспективных высокотемпературных полупроводниковых приборов [344, 345], создание сверхтвердой тугоплавкой поликристаллической керамики [346-347], армирование материалов конструкционного назначения [348-351], формирование пористых керамических материалов [352]. Продуктом естественного окисления карбида кремния является диоксид кремния, что позволяет формировать структуры типа “металл-оксид-полупроводник” (MOS-electronics) для производства современных транзисторов (типа MOSFET) [344], применяемых для коммутации в высоковольтных сетях электроснабжения [345]. Несмотря на то, что **метод Ачесона** для получения карбида кремния известен более ста лет, он **все еще остается основной промышленного производства карбида кремния**, а исследования в данной области продолжаются и сегодня [353]. Современные обзорные работы, посвященные получению и применению карбидов кремния, могут насчитывать более 200 [344], а в некоторых случаях и до 400 литературных источников [354], что с одной стороны значительно превышает объемы типичных обзорных статей (например, [355]), с другой - охватывает не более 0,2-0,4% объема публикаций последних двадцати лет. Эти факты свидетельствуют о наличии интереса широкого круга исследователей к вопросам синтеза и исследований свойств материалов на основе карбидов кремния. Существующие подходы к получению карбидов кремния в основном базируются на реализации условий, соответствующих известной диаграмме состояний “кремний-углерод” [344]. Первой запатентованной

технологией получения карбидов кремния является метод Ачесона [353], разработанный в относительно далеком прошлом. В основе метода лежит карботермическое восстановление SiO_2 [356] в присутствии графита [350], сажи, или иного источника углерода [357]. Процесс реализуется при высоких температурах, порядка 1600-2500°C. В обзорных работах (например, [354]) накоплен значительный опыт получения карбида кремния из содержащих углерод и кремний твердых прекурсоров при воздействии на них высоких температур (от 1300-1500 °C и выше) в инертной атмосфере. В качестве устройств, для создания высоких температур, обычно используются как резистивные [358], так и микроволновые [359], и индукционные [360] печи. Основными недостатками таких методов являются значительная длительность процесса (несколько часов) и высокое энергопотребление; как правило, неконтролируемое загрязнение продукта, в том числе материалом тигля, облицовки печи; невозможность получения наноразмерных материалов. Методом CVD множество исследователей получают ультрадисперсные карбиды кремния из газообразных прекурсоров (CH_4) в присутствии кремния [347, 361-366].

Электродуговые методы получения ультрадисперсных материалов на основе карбида кремния известны уже десятки лет, но продолжают развиваться и сегодня [367, 368]. Генерация плазмы электродуговым методом с целью синтеза карбида кремния позволяет реализовать высокие скорости реакции, что является одним из основных достоинств рассматриваемого метода [369]. Одной из интересных разновидностей рассматриваемого метода является реализация синтеза карбида кремния в процессе горения дугового разряда между графитовыми электродами в жидком диэлектрике, в частности в дистиллированной воде [370]. Более традиционным подходом является генерация электродуговой плазмы в инертной защитной атмосфере (обычно пониженного давления) между электродами, содержащими кремний и углерод [371-373]. Другим подходом к генерации плазмы в целях реализации процессов синтеза карбида кремния является использование установок на основе плазмотронов. Считается, что применение плазменных источников подобного рода (особенно импульсных) позволяет реализовать

высокие скорости изменения температур (порядка 10^6 К/с), что теоретически может позволить получать метастабильные кристаллические фазы [374]. Как правило, для работы плазмотрона применяется аргоно-водородная смесь, в поток которой могут подаваться исходные реагенты для получения карбида кремния [375]; также могут использоваться газообразные прекурсоры, например, метан [376]. Электрическая мощность системы электропитания подобных устройств, как правило, несколько выше, чем электродуговых реакторов совмещенного типа, и составляет порядка 50-80 кВт [374, 377]. Несколько менее распространены другие методы синтеза материалов, такие как пиролиз, генерация электронных пучков, магнетронное распыление, ионная имплантация [355, 378-381]. Актуален вопрос удешевления производства, для чего применяются различные подходы по использованию растительного сырья для получения карбидов кремния [382]. В области создания объемных монокристаллических материалов широко известен отечественный метод «ЛЭТИ» [383-385]. Среди известных подходов к получению карбида кремния следует выделить метод карботермического восстановления оксида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой, обеспечиваемой эмиссией угарного газа (CO) [386], **что позволяет с высокой вероятностью прогнозировать успешность синтеза карбида кремния разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом с применением эффекта самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха газообразными оксидом и диоксидом углерода.**

5.1.2. Экспериментальные исследования процессов получения карбида кремния в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока и влияния рабочих параметров на фазовый состав продукта.

В целях исследования процессов электродугового синтеза кристаллических фаз карбида кремния разрабатываемым безвакуумным методом было проведено 15 серий экспериментов. Изменялась продолжительность поддержания дугового разряда, сила тока разрядного контура, изменялось соотношение кремния и углерода в исходной смеси; использовались различные исходные реагенты: ультрадисперсный графит, углеродные рентгеноаморфные волокна, древесный

уголь, порошок кремния с микронным диапазоном размеров, порошок диоксида кремния. Эти эксперименты проводились с использованием созданных в разные годы электродуговых установках, при их различных компоновках и параметрах систем, - в течение 3 лет [182-192].

Стратегия синтеза карбида кремния в рассматриваемой системе может быть описана известными уравнениями химических реакций взаимодействия элементов в системе с кислородом, углеродом и кремнием при воздействии высоких температур. При наличии в системе диоксида кремния и углерода процесс синтеза карбида кремния в рассматриваемой системе может быть в общем виде описан уравнениями (5.1 и 5.2)



Более подробно этот процесс описан в ряде работ, посвященных получению карбида кремния из его оксида в плазме дугового разряда постоянного тока в инертной газовой среде [375]. В частности, принято выделять четыре основные стадии формирования карбида кремния из его оксида с применением плазмы дугового разряда постоянного тока. С момента инициирования дуги диоксид кремния и углерод из твердого состояния переходят в жидкое и затем испаряются, высвобождая газообразный кислород O_2 . Газообразный кислород O_2 взаимодействует с углеродом, образуя газ CO , который затем доокисляется до углекислого газа CO_2 . Атомы кремния и углерода взаимодействуют, и при охлаждении кристаллизуются, образуя фазу карбида кремния, как правило, кубической модификации. Соответственно, при наличии газо-плазменного факела в процессе синтеза в системе Si-C-O, образуются субмикронные и наноразмерные частицы карбида кремния. В разрабатываемой электродуговой системе на дне тигля – катода могут образовываться кристаллы карбида кремния из расплава (liquid – solid – механизм), а на стенках тигля могут образовываться частицы карбида кремния из парогазовой фазы (vapor – solid – механизм).

Работа [375], в которой описан процесс синтеза карбида кремния из оксида кремния с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока, инициированной в атмосфере гелия, показывает, что в независимости от состава исходной газовой среды, процесс происходит в присутствии генерирующихся газов СО и СО₂. Таким образом, можно выдвинуть предположение о возможности реализации таких условий горения дугового разряда в воздушной среде, при которых кислород израсходуется не только из состава исходного диоксида кремния с образованием газов СО и СО₂, но и из воздушной среды, позволяя осуществить реакции (5.1. и 5.2) при этом присутствие кислорода атмосферного воздуха в системе не является критическим фактором, не позволяющим осуществить синтез карбидных фаз. В случае использования в качестве исходного сырья кремния уравнение 5.1. не будет содержать кислород, будет происходить прямое взаимодействие кремния и углерода, а уравнение (5.2) останется неизменным.

На рисунке 5.1 представлены типичные осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$, зарегистрированные в процессе горения дугового разряда, а также расчетные кривые мощности $p(t)$ и выделения энергии $w(t)$. Напряжение на электродах разрядного контура в дуговой стадии в рассматриваемых сериях экспериментов находится в интервале ~30-40 В при напряжении холостого хода источника питания ~60-80 В (в зависимости от марки используемого инвертора). До момента инициирования атмосферного дугового разряда напряжение на электродах равно напряжению холостого хода источника, в момент касания электродов в цепи появляется ток (с амплитудой до ~220-230 А), а напряжение снижается до величины ~30 В. Затем в течение 1-2 сек формируется разрядный промежуток, сопротивление дуги ограничивает ток разрядного контура, при этом напряжение поднимается до ~35 В, а ток ограничивается до ~170-180 А. В процессе горения дугового разряда анод расходует, величина разрядного промежутка увеличивается, напряжение поднимается до ~40 В, а ток ограничивается до ~150 А. Средняя мощность на интервале оцененная как 5,9 кВт, обеспечивает выделение энергии до 176 кДж за ~30 секунд работы разрядного контура. В рассматриваемом примере плотность потока энергии, оцененная по площади катодного пятна и

средней мощности на интервале, составляет до ~ 29 Вт/см². При этом в процессе горения дугового разряда растет температура электродов; так температура внешней стенки катода напротив зоны горения дуги находится в зависимости от продолжительности процесса синтеза и достигает максимума в рассматриваемых сериях экспериментов до ~ 1287 °С при поддержании дугового разряда в течение ~ 30 секунд.

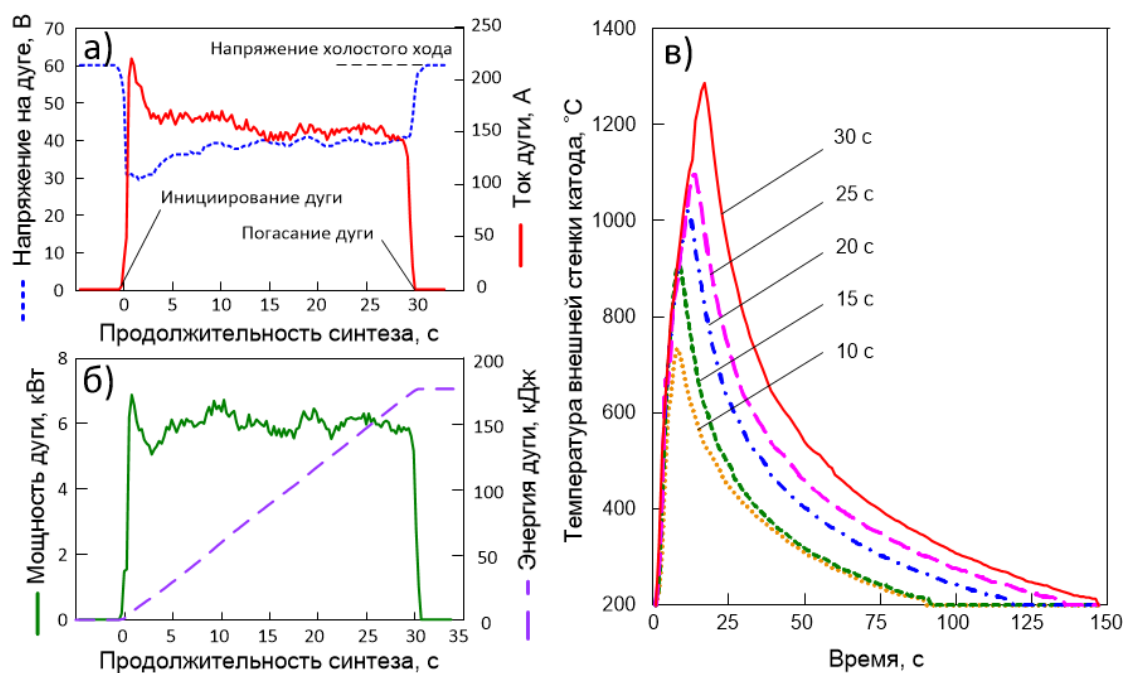


Рисунок 5.1 - Первичные экспериментальные данные: а) типичные осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$, б) расчетные кривые электрической мощности $p(t)$ и энергии дуги $w(t)$, в) кривые изменения температуры внешней стенки катода.

На рисунке 5.2 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза, полученного при использовании в качестве исходных реагентов ультрадисперсных порошков кремния и графита (дифрактограмма 1). Практически на всех полученных в серии экспериментов картинах рентгеновской дифракции идентифицируются три кристаллические фазы: графит С, кубическая фаза кремния Si и кубическая фаза карбида кремния SiC. Наличие кубической фазы кремния в продукте связано с неполной переработкой исходного кремния в его карбид в процессе синтеза. Наличие в продукте фазы графита представляется очевидным, т.к. исходный углерод в составе смеси кремния и углерода, видимо, не полностью перерабатывается в карбид; кроме того, графит попадает в продукт синтеза ввиду

известного явления электроэрозии анода с переносом массы на катод, как уже отмечалось ранее. Формирование фазы карбида кремния является ожидаемым явлением с учетом известных данных о диаграмме состояний «кремний – углерод», сведений о достигаемых высоких температурах в плазме дугового разряда постоянного тока.

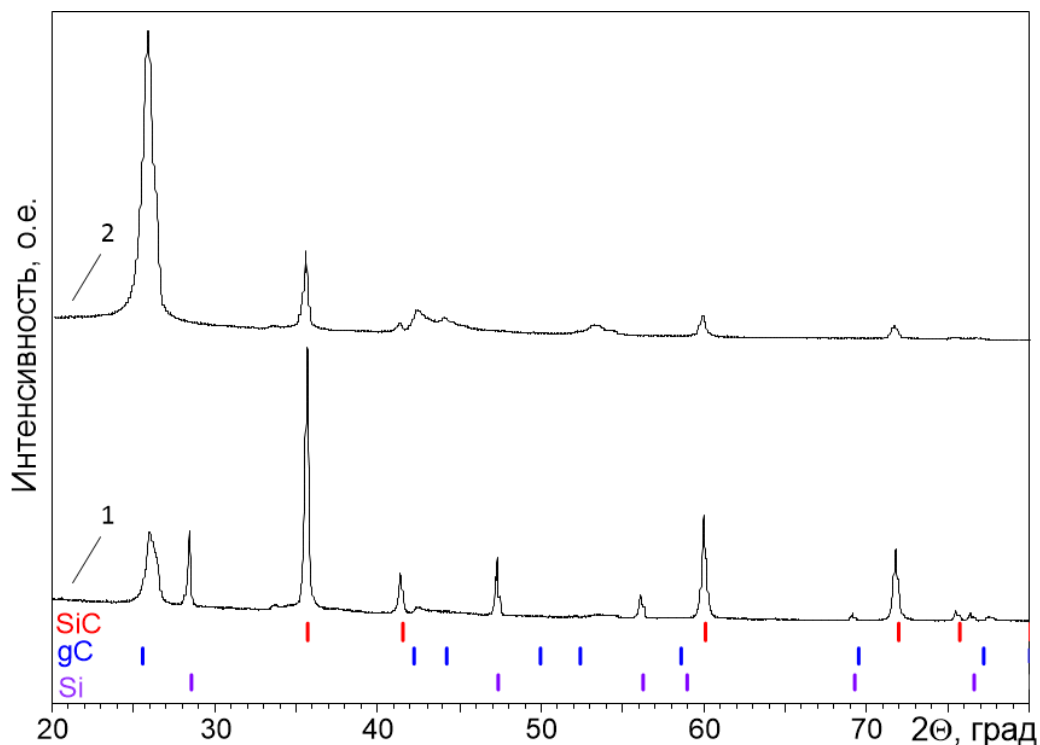


Рисунок 5.2 - Типичные рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных с использованием в составе исходной смеси микронного порошка кубической фазы кремния (1) и наноразмерного диоксида кремния (2).

Параметр решетки образующейся кристаллической фазы SiC составляет $\sim 4,356 \text{ \AA} \pm 0,016 \text{ \AA}$ (по данным 20 дифрактограмм), что близко к эталонной фазе ICDD 00-029-1129 ($a=4,359 \text{ \AA}$). Следует отметить, что на картинах рентгеновской дифракции можно идентифицировать слабый след с максимумом на $2\theta \approx 33,68$ град. Наличие этого следа можно объяснить дефектами структуры [376] или присутствием в незначительных количествах гексагональной фазы карбида кремния. Типичная картина рентгеновской дифракции материала, полученного использованием наноразмерного диоксида кремния в составе исходной смеси представлена на рис. 5.2. (дифрактограмма 2). Ее основное отличие от

дифрактограммы (1) заключается в отсутствии максимумов кубической фазы кремния. При этом остатки не переработанного материала по ряду дифрактограмм идентифицированы в виде аморфного гало, соответствующего фазе рентгеноаморфного диоксида кремния.

В зависимости от содержания кремния в составе исходной смеси изменяется фазовый состав продукта синтеза. С ростом содержания кремния в исходной смеси, возрастает доля карбида кремния и кубической фазы кремния в составе продуктов синтеза. В общем случае, можно подобрать такое содержание кремния в исходной смеси (и прочих параметров процесса синтеза, а именно, силы тока, времени поддержания дугового разряда), при котором доля кубической фазы кремния стремится к нулю (рис. 5.3а).

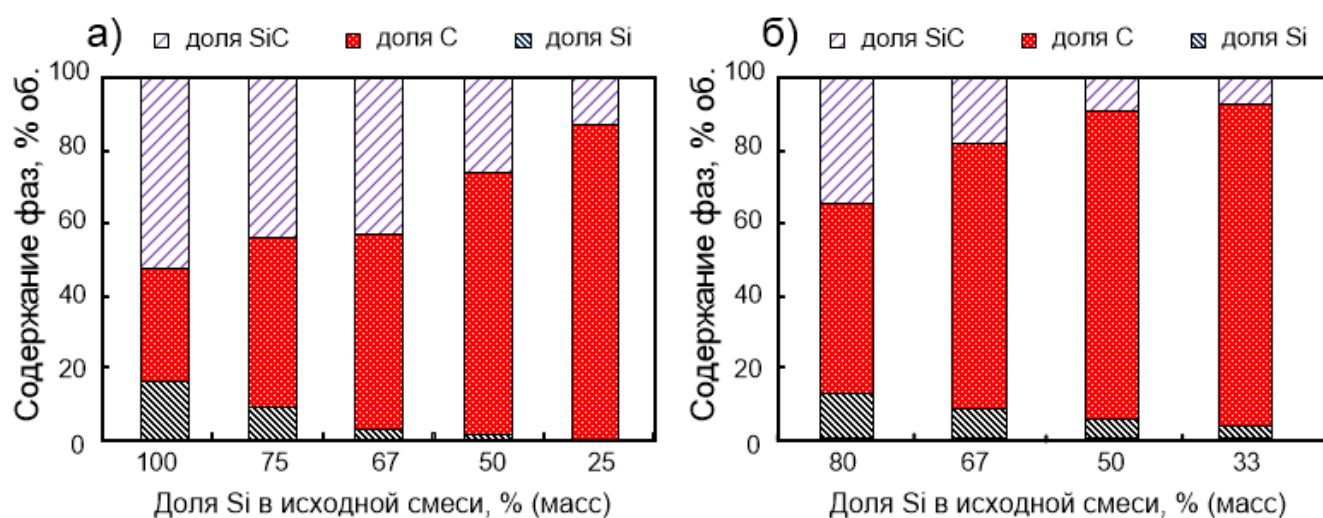


Рисунок 5.3 - Зависимости фазового состава продукта синтеза от доли кремния в составе исходной смеси: а) при использовании в исходной смеси ультрадисперсного графита (ток источника питания 200 А, продолжительность процесса 12 сек, внутренний диаметр катода 20 мм), б) при использовании в исходной смеси древесного рентгеноаморфного угля (ток источника питания 220 А, продолжительность процесса 20 сек, внутренний диаметр катода 20 мм).

Исключением является серия экспериментов, посвященная получению карбида кремния с использованием в качестве исходного сырья древесного угля, полученного из отходов деревообрабатывающего производства. В данной серии экспериментов, сохраняется тенденция роста содержания графита и снижения доли

кубической фазы кремния в продукте синтеза при снижении доли кремния в исходной смеси, но при обозначенных в подрисуночной подписи параметрах процесса синтеза не удастся реализовать полную переработку исходного кремния (рис.5.3б). При использовании в качестве исходных реагентов рентгеноаморфного диоксида кремния также сохраняется тенденция на увеличение содержания фазы карбида кремния в продукте с ростом доли кремния (а точнее диоксида кремния) в исходной смеси при прочих равных условиях, что видно по интенсивности дифракционных максимумов. Количественная оценка фазового состава продуктов методом рентгеновской дифрактометрии при их получении с использованием диоксида кремния не приведена ввиду ее некорректности по причине наличия значительной доли рентгеноаморфной компоненты.

В ходе поиска оптимальных параметров процесса синтеза карбида кремния было проведено две серии экспериментов, в которых использовалась исходная смесь кремния и углерода стехиометрического состава относительно соединения SiC , на которую воздействовали плазмой дугового разряда постоянного тока с изменением силы тока в первом случае, с изменением продолжительности горения дугового разряда – во втором случае. На рисунке 5.4 представлены полученные зависимости фазового состава. На рисунке 5.4а видно, что с ростом силы тока, и соответственно, энергии дуги, снижается доля кубической фазы кремния и возрастает доля фазы графита. Рассматриваемый диапазон по оси абсцисс соответствует количеству выделившейся энергии дугового разряда от ~25 кДж до ~40 кДж в течение 12 секунд рабочего цикла. В следующей серии при неизменной предустановленной силе тока источника питания (165 А) изменялась продолжительность поддержания дугового разряда от ~4 секунд до ~18 секунд, что соответствует количеству выделившейся энергии до ~87 кДж. По зависимостям на рисунке 5.4. видно, что возможно подобрать такие параметры процесса синтеза (сила тока и продолжительность поддержания дугового разряда), которые обеспечивают минимизацию в продукте синтеза доли исходного кремния. При целеполагании получения карбида кремния из кремния и потенциального повышения производительности метода целесообразно применять наибольшую

силу тока с учетом имеющихся в распоряжении параметров источника электропитания.

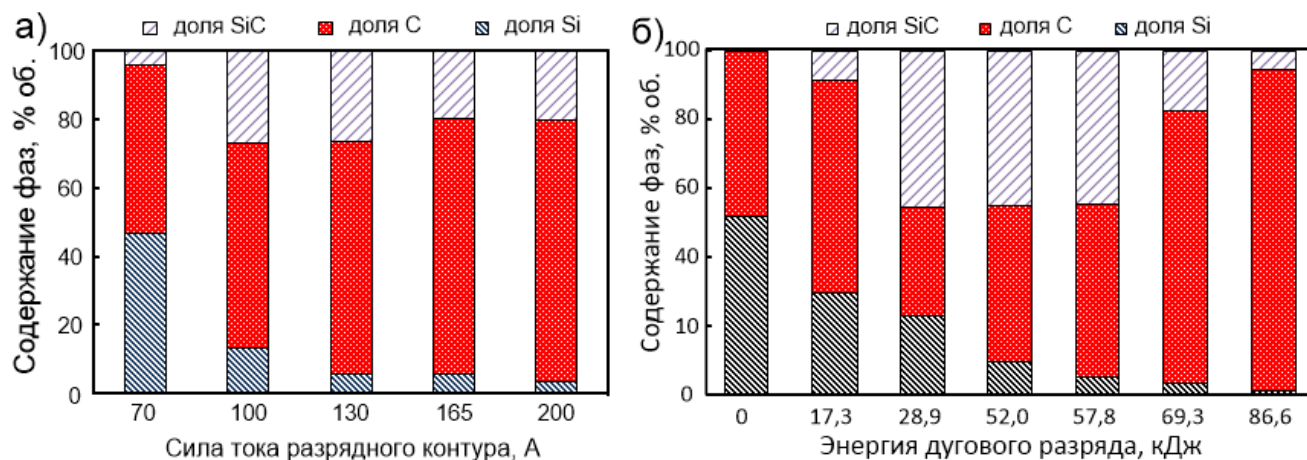


Рисунок 5.4 - Содержание кристаллических фаз продукта синтеза при изменении количества подведенной энергии: а) при изменении предустановленной силы тока источника питания, б) при изменении времени поддержания горения дугового разряда.

Как показали результаты экспериментальных исследований, различные исходные прекурсоры, содержащие кремний и углерод, требуют различного количества подведенной энергии для их полной переработки. На рисунке 5.5а представлены картины рентгеновской дифракции, полученные в серии экспериментов в которой один и тот же порошок, состоящий из кубической фазы кремния и рентгеноаморфного древесного угля (полученного из древесных опилок, являющихся отходами деревообрабатывающего предприятия), обрабатывался в электродуговой плазме однократно (1), двукратно (2) и трехкратно (3). Для иллюстрации показаны лишь 3 картины рентгеновской дифракции, соответствующие времени каждого из трех воздействий по 15 сек. На рисунке 5.5б представлены типичные картины рентгеновской дифракции, полученные при различной продолжительности процесса горения дугового разряда 10 сек (1), 20 сек (2), 30 сек (3). Качественно все картины рентгеновской дифракции не отличаются от полученных ранее: видны максимумы, соответствующие трем кристаллическим фазам, а именно, графиту, кубической фазе кремния и кубической фазе карбида кремния.

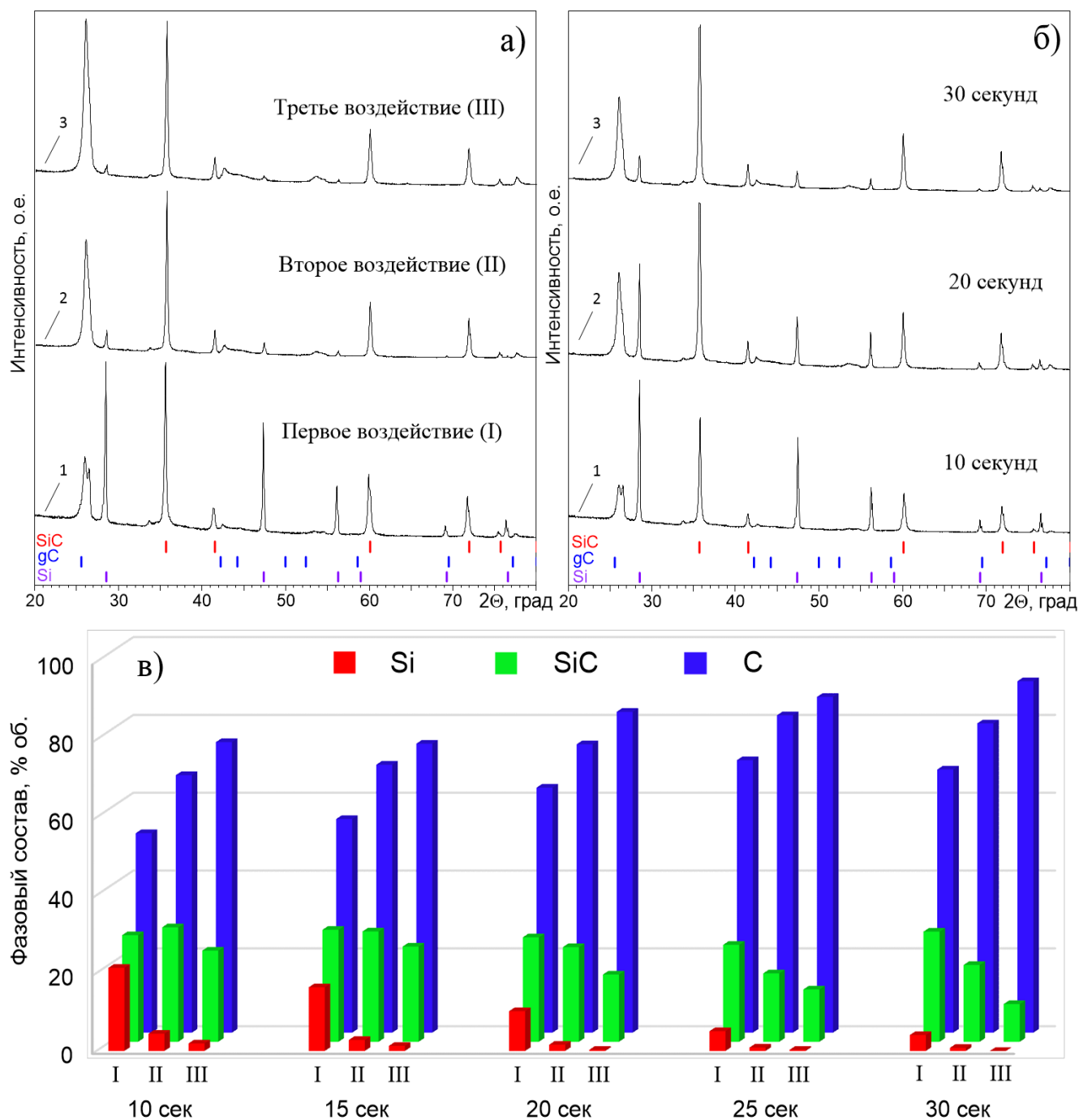


Рисунок 5.5 - Результаты рентгеновской дифрактометрии полученных образцов при использовании в качестве исходных реагентов порошка кубической фазы кремния и биоугля древесных опилок (сила тока 220 А, соотношение C/Si=1/2): а) обработанных однократно (1), двукратно (2) и трехкратно (3) при времени воздействия 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.

На рисунке 5.5в представлены зависимости фазового состава продуктов синтеза от продолжительности процесса горения дугового разряда, а также от количества идентичных воздействий на продукт синтеза. Видно, что содержание графита возрастает как с увеличением продолжительности процесса электродуговой обработки, так и от количества таких воздействий. Напротив, содержание кремния снижается как с увеличением продолжительности процесса электродуговой обработки, так и количества воздействий. Следует отметить, что при трехкратном воздействии дугового разряда в течении 25-30 секунд можно обеспечить полную переработку кремния в его карбид, и добиться нулевого содержания несвязанного кремния в продукте (в пределах точности метода рентгеновской дифрактометрии).

При использовании наноразмерного диоксида кремния (со средним размером частиц не более 20 нм) в смеси с частицами древесного угля, полученной методом «золь-гель», для переработки исходного источника кремния в его карбид требуется существенно меньшее количество подведенной энергии (в пределах исследуемого интервала соотношений масс исходных диоксида кремния и углерода, и при заданных параметрах разрядного контура, а именно силы тока 220 А). На рисунке 5.6а картины дифракции соответствуют образцам, полученным в серии экспериментов с изменением продолжительности процесса синтеза в диапазоне от 5 сек до 25 сек. Картина дифракции (1) характерна для образцов, полученных при продолжительности процесса синтеза от 5 сек до 10 сек; на картине дифракции идентифицируется аморфное гало в диапазоне 2θ от ~ 16 град до ~ 25 град, что свидетельствует о наличии рентгеноаморфной фракции в продукте синтеза. Рентгеноаморфная фракция может быть представлена как биоуглем, так и аморфным диоксидом кремния. Кристаллическая составляющая представлена двумя фазами: графитом и кубической фазой карбида кремния SiC. Согласно проведенным оценкам, параметры ячейки фазы графита в рассматриваемой серии экспериментов составляют $a=2.465 \text{ \AA}$, $c=6.871 \text{ \AA}$, параметр решетки кубической фазы карбида кремния составил $a=4.354 \text{ \AA}$. Картины дифракции (2) и (3) характерны для продуктов синтеза, полученных при продолжительности поддержания дугового разряда в течение 15-25 секунд. Их характерной

особенностью является отсутствие аморфного гало (в пределах чувствительности детектора рентгеновского дифрактометра). Этот факт может быть свидетельством графитизации исходного рентгеноаморфного биоугля, а также расходом диоксида кремния в процессе синтеза карбида кремния.

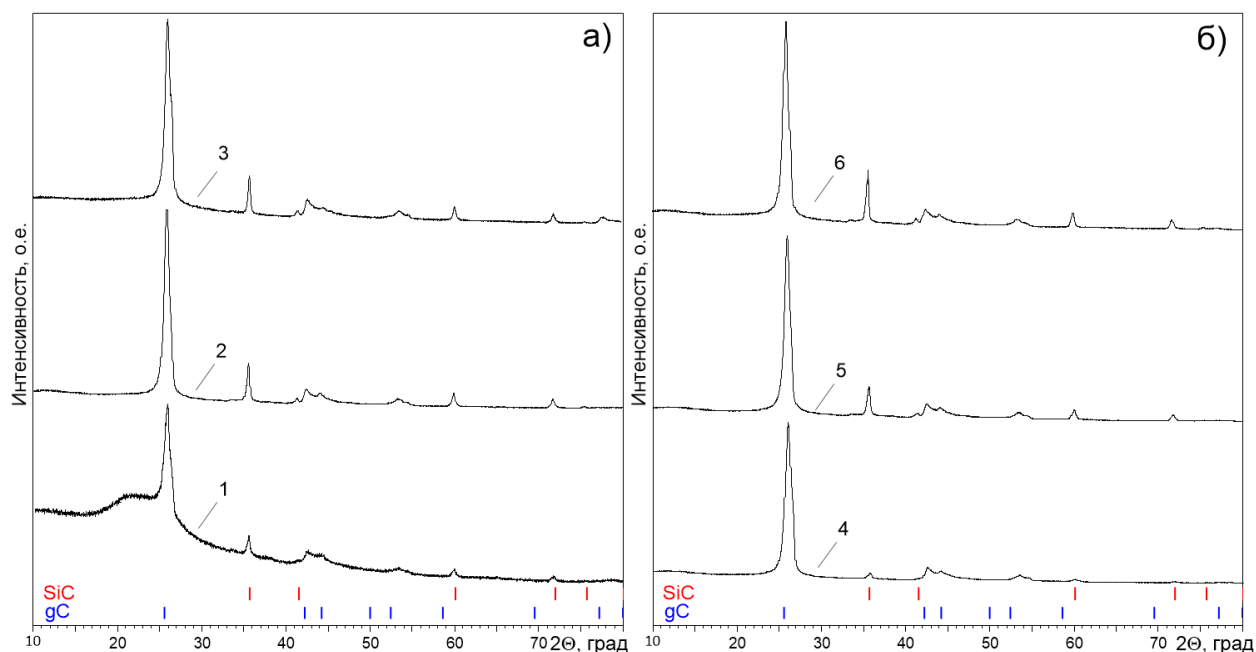


Рисунок 5.6 - Типичные картины рентгеновской дифракции полученных продуктов и использованием исходной смеси наноразмерного диоксида кремния и угля древесных опилок, полученной методом «золь-гель»: а) продуктов электродугового синтеза, полученных при различной продолжительности: 1 – 5-10 сек, 2 – 15 секунд, 3 – 20-25 сек; б) типичные дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при времени воздействия дугового разряда в течение 20 сек при различных соотношениях масс диоксида кремния и углерода в исходной смеси: 4 – $\text{SiO}_2:\text{C}=1:2$, 5 – $\text{SiO}_2:\text{C}=1:1$, 6 – $\text{SiO}_2:\text{C}=3:1$.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности горения дугового разряда возрастают энергозатраты на реализацию процесса синтеза, а также увеличивается масса эрозии анода в процессе его расхода, что еще и увеличивает количество графита, загрязняющего продукт синтеза. Таким образом, установлено, что в рассматриваемой системе (с диоксидом кремния) для полной переработки исходного сырья требуется однократное воздействие дугового разряда при силе тока 200-220 А в течение 15 – 20 сек. Дальнейшие эксперименты с изменением

соотношения масс $\text{SiO}_2\text{:C}$ проводились при продолжительности процесса синтеза 20 сек. На рисунке 5.6б представлены результаты этой серии экспериментов. Все картины рентгеновской дифракции характеризуются наличием двух кристаллических фаз: графита и кубической фазы карбида кремния. При этом с ростом массового соотношения $\text{SiO}_2\text{:C}$ увеличивается и интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих фазе карбида кремния. Наибольшее соотношение в рассматриваемой серии экспериментов составило $\text{SiO}_2\text{:C}=3\text{:}1$. Логично предположение о том, что для обеспечения большей доли карбида кремния в продукте синтеза требуется большее содержание диоксида кремния в исходной смеси, однако дальнейшее увеличение доли диоксида кремния представляется нецелесообразным, т.к. объем, занимаемый в составе исходных компонентов биоуглем, являющимся углеродной матрицей для формирования возможной желаемой микроструктуры, - мал по сравнению с объемом исходного оксида кремния и геля на его основе.

Существенное влияние на фазовый состав продукта синтеза оказывает размер круговой поверхности дна катода, по которой распределяется смесь исходных реагентов ввиду значительного градиента температуры вдоль ее диаметра. В целях оценки влияния диаметра дна полости катода на фазовый состав продукта синтеза проведена соответствующая серия экспериментов. Для этого смесь порошков кубической фазы кремния и рентгеноаморфного углерода в стехиометрическом соотношении в количестве 1,2 г распределялась равномерно по поверхности дна катода с диаметром 30 мм. В геометрическом центре круга поджигался дуговой разряд (предустановленная сила тока источника питания 165 А), который горел в течение 11 секунд. За это время в системе выделилось количество энергии около ~ 39 кДж. Полученные порошки собирались с характерных 4 зон, указанных на рисунке 5.7: зона 1 – круговая область в которой формируется катодный депозит; зоны 2, 3 и 4 – это кольцевые концентрические поверхности с различными диаметрами. Таким образом было собрано и накоплено 4 типа образцов, пронумерованных в соответствии со схемой на рисунке 5.7. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, как и ожидалось, во всех

продуктах синтеза присутствуют кубическая фаза кремния, фаза графита и кубическая фаза карбида кремния.

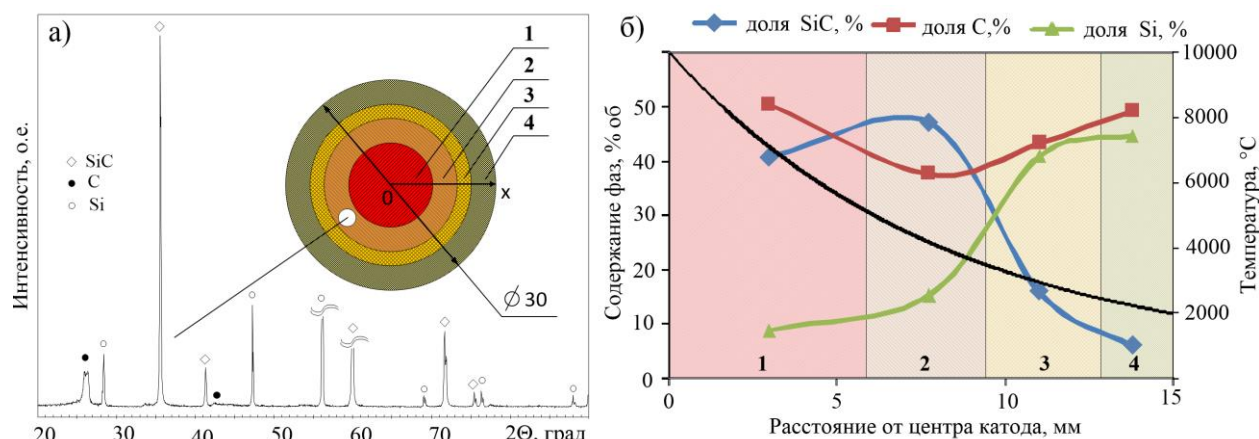


Рисунок 5.7 - Схема расположения 4 зон сбора синтезированных материалов, а также типичная картина рентгеновской дифракции материала, собранного в зоне 2 (а), зависимость фазового состава продукта синтеза от расстояния от геометрического центра дна катода вдоль его радиуса (б).

На рисунке 5.7б представлена зависимость фазового состава продукта от расстояния между геометрическим центром круговой поверхности дна тигля-катода до заданной точки, находящейся на радиусе (на оси $0X$, рис.5.7а.). Наименьшая доля карбида кремния и наибольшая доля исходного кремния соответствуют самой удаленной зоне сбора продукта – зоне номер 4. При приближении к зоне формирования дугового разряда, т.е. к геометрическому центру дна тигля – катода, наблюдается значительный рост доли карбида кремния с одновременным снижением доли исходного кремния и графита (зоны 2 и 3). Зоне 1 соответствует фазовый состав продукта, характеризующихся наименьшим содержанием фазы исходного кремния и наибольшим содержанием графита. Различия фазового состава продуктов, собранных с зон 1-4 представляется естественным ввиду неравномерности температурного поля, создаваемого дуговым разрядом. Согласно известным сведениям об оценке распределения температурного поля создаваемого дуговым разрядом между графитовыми электродами при токах до 200 А, как отмечалось ранее, согласно литературным данным, температура при удалении от геометрического центра электрода вдоль

линии 0X (рис. 5.7.) может снижаться от ~ 10000 °C до ~ 2000 °C. Таким образом, зоне 4 соответствует наименьшая температура плазменного факела, поэтому доля исходного непрореагировавшего кремния в продукте наибольшая из рассматриваемых, соответственно доля карбида кремния наименьшая. Более высокие температуры процесса синтеза обеспечивают более высокую долю карбида кремния в продукте при расходе исходных кремния и углерода в продуктах, собранных с зон 2 и 3. При этом в зоне 1 наблюдается значительное повышение доли графита относительно зон 2 и 3, что объясняется распылением углерода с поверхности анода в процессе его эрозии и оседании в зоне 1. Таким образом, неравномерное распределение фазового состава продукта электродугового синтеза по площади круга, являющегося дном тигля – катода, объясняется неоднородностью температурного поля, создаваемого плазмой дугового разряда постоянного тока, а также неоднородностью распределения углерода в реакционной зоне.

5.1.3. Классификация различных морфологических типов микронных и наноразмерных кристаллов карбида кремния, получаемых в плазме дугового разряда постоянного тока.

Мировым научным сообществом уже накоплен значительный опыт в области синтеза кристаллических фаз карбида кремния, представленных различными морфологическими типами микро- и нано- размерных объектов. К примеру, в обзорной работе [354] представлены сведения о наностержнях, шарах, сферах, нанопроволоках, микроцветках и других объектах, многие из которых имеют структуру типа «оболочка-ядро». Оболочкой обычно служит окисный слой на поверхности частицы, состоящий из аморфного диоксида кремния. Особенно следует отметить существенный прогресс в последние несколько лет в области получения так называемых биоморфных материалов на основе карбида кремния, которые в основном синтезируются с использованием древесного угля [389].

Согласно известным данным [387] в электродуговых процессах, в присутствии кремния, углерода и кислорода, возможно формирование наноразмерной фракции продукта синтеза, которая конденсируется на стенках

катода в виде наностержней. По данным просвечивающей электронной микроскопии продукта синтеза (сила тока 165 А, исходные материалы – порошки рентгеноаморфного углерода и кубической фазы кремния) можно выделить три типа субмикронных и наноразмерных объектов (рис. 5.8). К первому можно отнести частицы с неправильной формой с признаками естественной огранки, характеризующиеся наибольшей из рассматриваемых плотностью материала. Второй тип объектов представляет собой матрицу с неразличимым строением на обзорном снимке, по всей видимости, углеродную. К третьему типу относятся стержнеобразные объекты с поперечным размером 20-50 нм и длиной до нескольких мкм. Сравнение межплоскостных расстояний, определенных по типичной картине электронной дифракции со скопления частиц, с наиболее близкими эталонными, определенными по базе данных PDF4+, представлено в таблице 5.1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данные рентгеновской дифрактометрии: все идентифицированные дифракционные максимумы могут быть в пределах возможных погрешностей отнесены к одной из трех кристаллических фаз: кубический кремний Si, графит C, карбид кремния β SiC, что соответствует данным рентгеновской дифрактометрии.

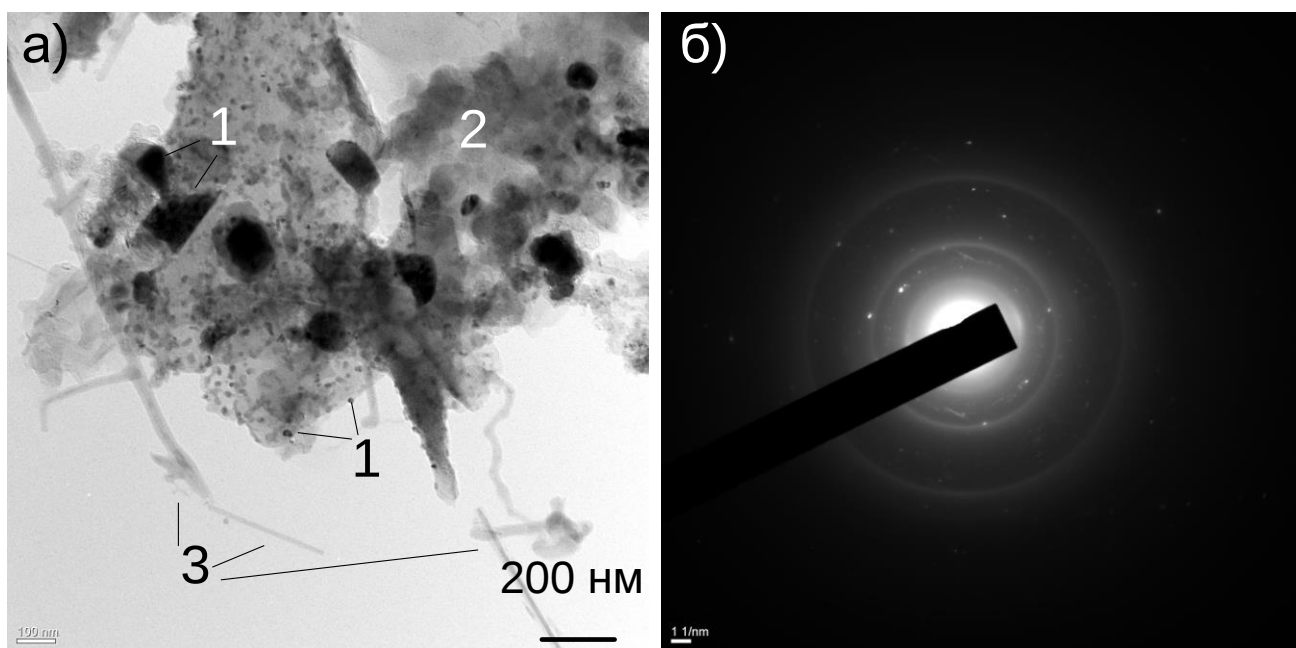


Рисунок 5.8 - Обзорный светлопольный ТЕМ-снимок и типичная для скопления частиц картина электронной дифракции (SAED)

Таблица 5.1. Сравнение величин межплоскостных расстояний, определенных по типичной картине электронной дифракции и эталонов, подобранных по базе данных PDF4+.

SAED Fig. 4 d, Å	SiC card 00-029-1129 d, Å	Si card 01-071-4631 d, Å	C card 04-015-2407 d, Å
3.467	-	-	3.4330
2.531	2.5200	-	-
2.137	2.1800	-	2.1382
1.907	-	1.9204	-
1.722	-	-	1.7165
1.579	1.5411	1.5680	1.5624
1.370	1.3140	1.3579	1.3385
1.252	1.2583	1.2461	1.2345

Для детального изучения объектов в составе продукта синтеза проведены просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и анализ химического состава объектов. По данным энергодисперсионного микроанализа объекты типа (1) состоят преимущественно из кремния, типа (2) – углерода, типа (3) – кремния и углерода. Интегральный EDX-анализ типичной пробы показывает, что образец состоит из преимущественно углерода (71.6 %), кремния (17.1%), небольшого содержания кислорода (4.4%) и меди (6.5 %), а также и других примесей с суммарным содержанием до 0.4% (массовых). Избыточное количество углерода может быть объяснено наличием в продукте фазы графита, наличием углерода в аморфной подложке, на которой располагается проба при проведении просвечивающей электронной микроскопии. Присутствие кислорода в количестве единиц процентов может быть связано с образованием субоксидного слоя на поверхности частиц карбида кремния ввиду поверхностного окисления, что типично для ультрадисперсных материалов на основе кремния, карбида кремния [356, 358, 390]. Видно, что карта распределения кремния повторяет очертания частиц, идентифицированных как кубическая фаза кремния (объекты типа 1), а также повторяет форму наностержней (объекты типа 3). Синтезированные объекты

не контрастируют с углеродом, вероятно, по причине наличия его значительного количества в подложке, на которой располагалась проба при проведении микроскопии. Также никакие объекты не контрастируют с кислородом, вероятно, в силу его малого количества в образце в целом и в отдельных объектах в составе продукта. Следует отметить, что в составе продукта в некоторых областях обнаружены следы меди, что может быть вызвано как наличием данного материала в сетке, удерживающей образец при проведении просвечивающей электронной микроскопии, так и может быть следствием близости медных контактных элементов, удерживающих электроды, к реакционной зоне, что не исключает возможность попадания в продукт синтеза атомов меди.

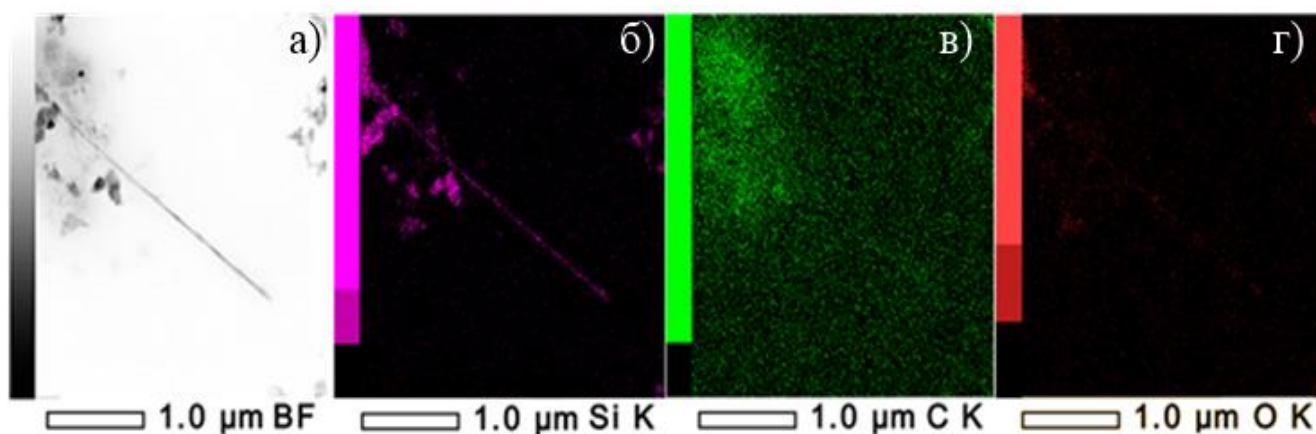


Рисунок 5.9 - Результаты энергодисперсионного анализа: карты распределение химического состава, а именно (б) – кремния, (в) – углерода, (г) – кислорода, а также соответствующий снимок в режиме STEM (а)

Детально изучены объекты в виде наностержней, содержащие в составе кремний и углерод. Снимки высокого разрешения и соответствующие картины дифракции электронов представлены на рисунках 5.10, 5.11, 5.12. Для синтезированных наностержней характерно двойникование структуры, причем судя по типичной картине дифракции электронов, отражения двойников всегда перпендикулярны продольной оси наностержня, что может свидетельствовать о преимущественном направлении роста вдоль продольной оси [344] стержня вдоль $\langle 111 \rangle$ [390]. Согласно HRTEM – снимку в режиме прямого разрешения, межплоскостное

расстояние составляет $d=2.52 \text{ \AA}$, что близко к $d_{111} = 2.520 \text{ \AA}$ кубической фазы карбида кремния [ICDD card № 00-029-1129].

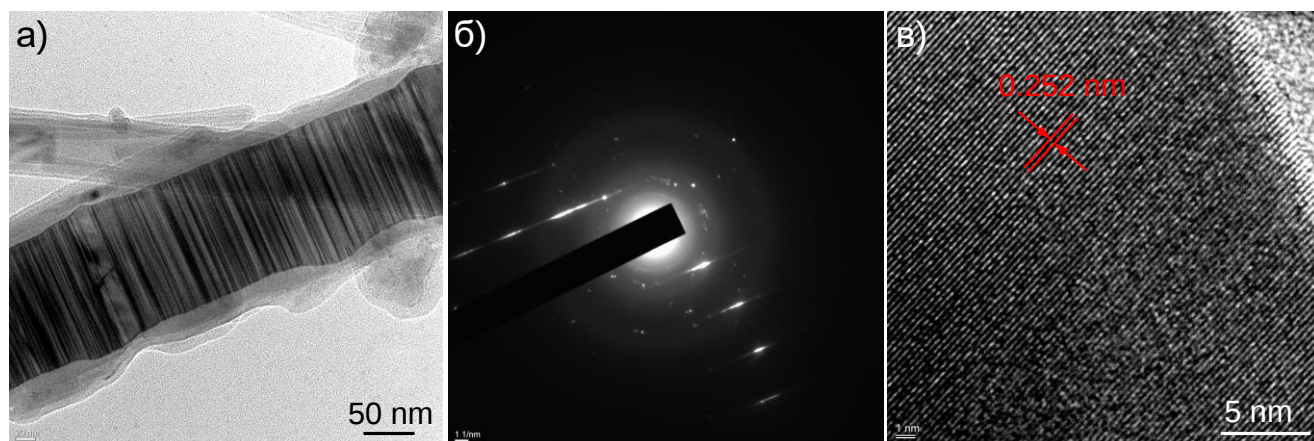


Рисунок 5.10 - ТЕМ-снимки высокого разрешения наностержней карбида кремния (а, в), и картина дифракции электронов (б)

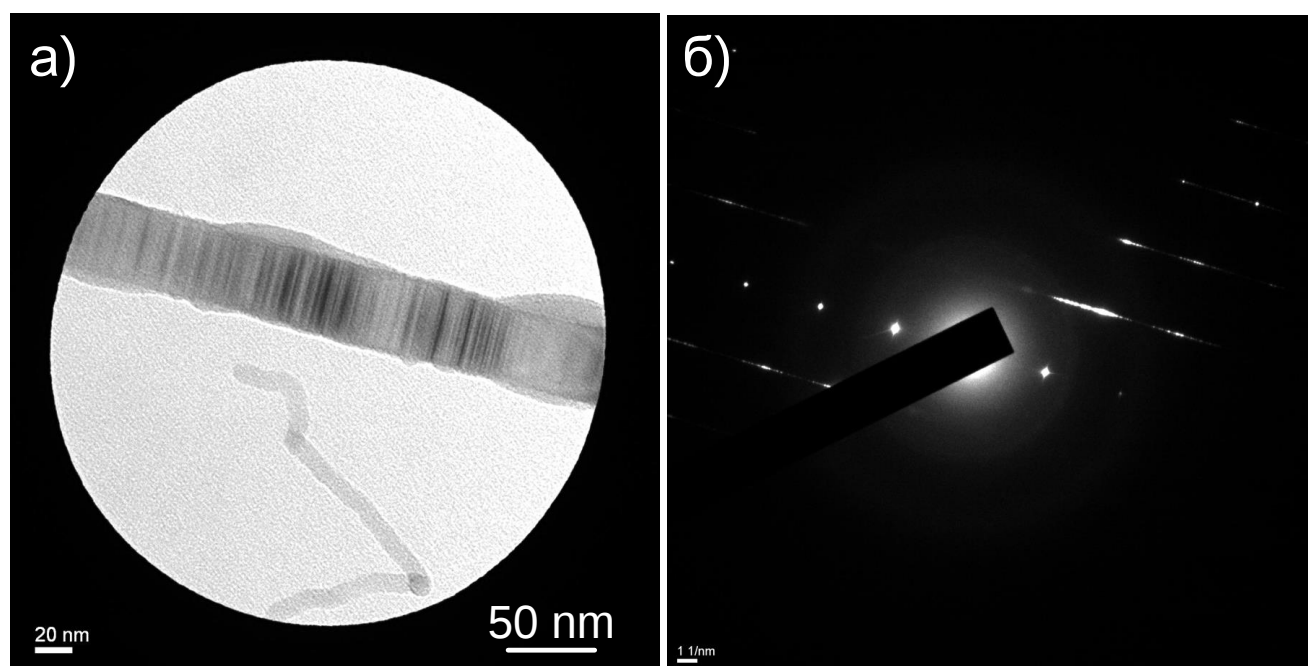


Рисунок 5.11 - Диафрагмированный снимок наностержня карбида кремния (а) и соответствующая картина дифракции электронов (б)

Другой особенностью синтезируемых наностержней является их структура типа «оболочка – ядро» (рис. 5.12). Диаметр наностержней изменяется от $\sim 20 \text{ нм}$ до $\sim 100 \text{ нм}$, длина может достигать нескольких мкм. Толщина оболочки оценивается от 2-5 нм до 10-20 нм. Картина дифракции электронов указывает на двойниковое строение ядра. Темнопольные ТЕМ-снимки, снятые в диафрагмированном режиме (1 и 2 – отмечено на рисунке) иллюстрируют

двойникование ядра стержня. Оболочка стержня характеризуется аморфной структурой, что видно по картине дифракции электронов: помимо единичных рефлексов карбида кремния и соответствующих следов двойниковая можно выделить только сильно размытое кольцо, вероятно соответствующее аморфной структуре оболочки стержня. 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), ранее изучены в некоторых работах [360], 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 (например, [360, 370]). Таким образом, наличие кислорода в составе оксида кремния в получаемых разрабатываемой методикой образцах карбида кремния является не следствием применения безвакуумного подхода к процессу синтеза, а является характерной особенностью наностержней карбида кремния. Рост рассматриваемого типа объектов может происходить по механизму «VLS» [360, 370]. В процессе горения дугового разряда температура в зоне формирования дугового разряда достигает температуры испарения. Атомы кремния и углерода, попадающие в зону с более низкой температурой – при удалении от зоны формирования дугового разряда охлаждаются, а также при охлаждении всего реакционного объема после коммутации разрядного контура и прекращения существования дугового разряда. Атомы углерода и кремния соединяются, образуя карбид, система переходит при охлаждении в жидкое и затем в твердое состояние. При этом реакционный объем экранируется сгенерированным объемом газов CO и CO₂ в полости графитового тигля (катода), к моменту рассеивания которого температура продукта становится ниже температуры взаимодействия компонентов продукта и исходных реагентов с кислородом воздуха. При этом поверхностное окисление может быть причиной образования аморфной оболочки

SiO_x [359]. Кроме того, как отмечалось выше, возможно формирование структуры «ядро SiC – оболочка SiO_x » ввиду разности температур плавления (и кристаллизации) карбида кремния и оксида кремния [360], а также поверхностного окисления в ходе хранения образцов в воздушной среде.

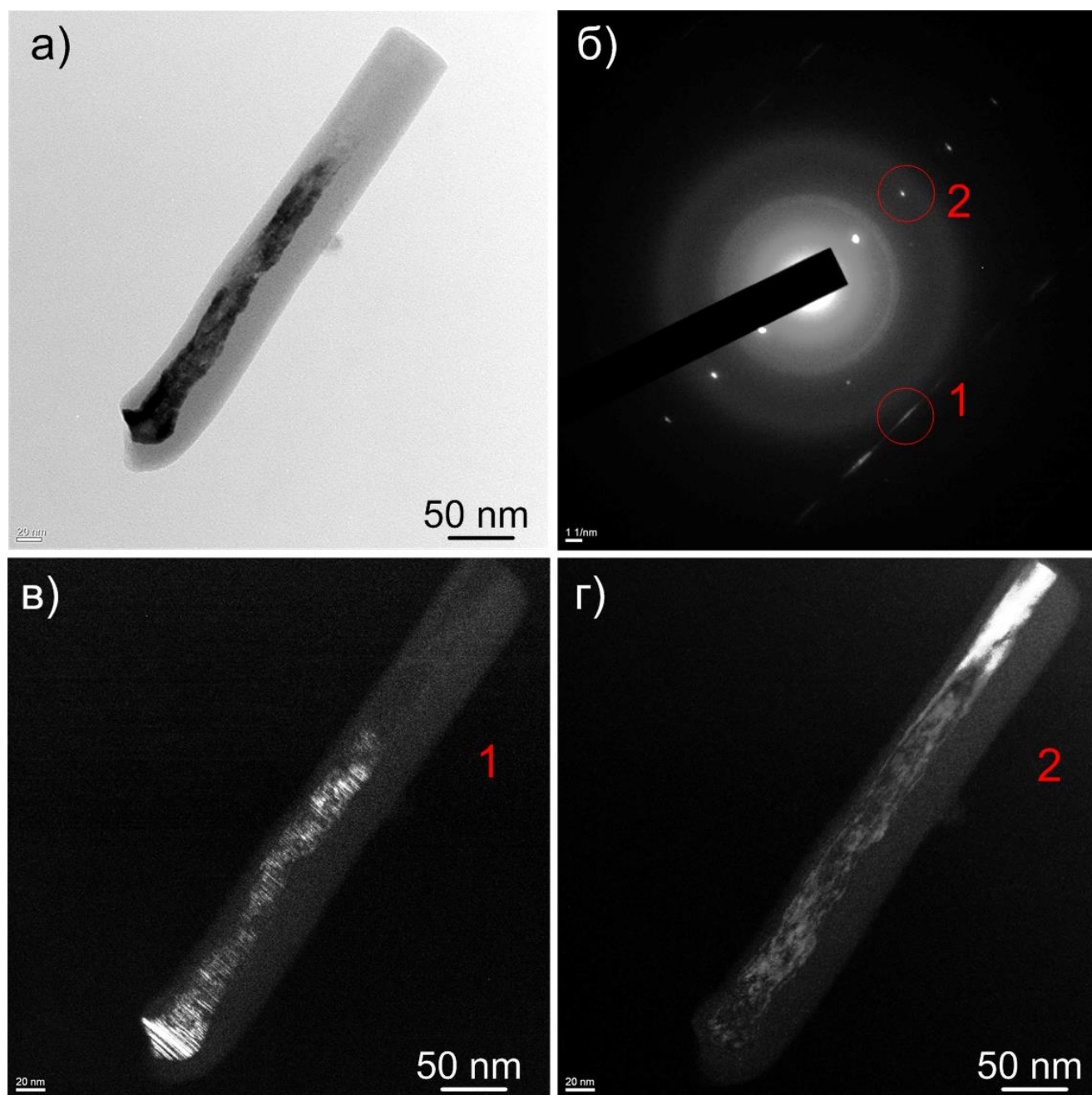


Рисунок 5.12 - Светлопольный ТЕМ-снимок (а), картина дифракции электронов (б) и темнопольные ТЕМ – снимки (в, г), снятые в свете различных рефлексах

На рисунке 5.13 представлены типичные результаты растровой электронной микроскопии объектов, полученных при использовании в качестве исходных материалов порошков кубического кремния и рентгеноаморфного углерода (сажи).

Цифрой 1 обозначены наностержни, идентифицированные выше как структуры типа «ядро SiC – оболочка SiO_x».

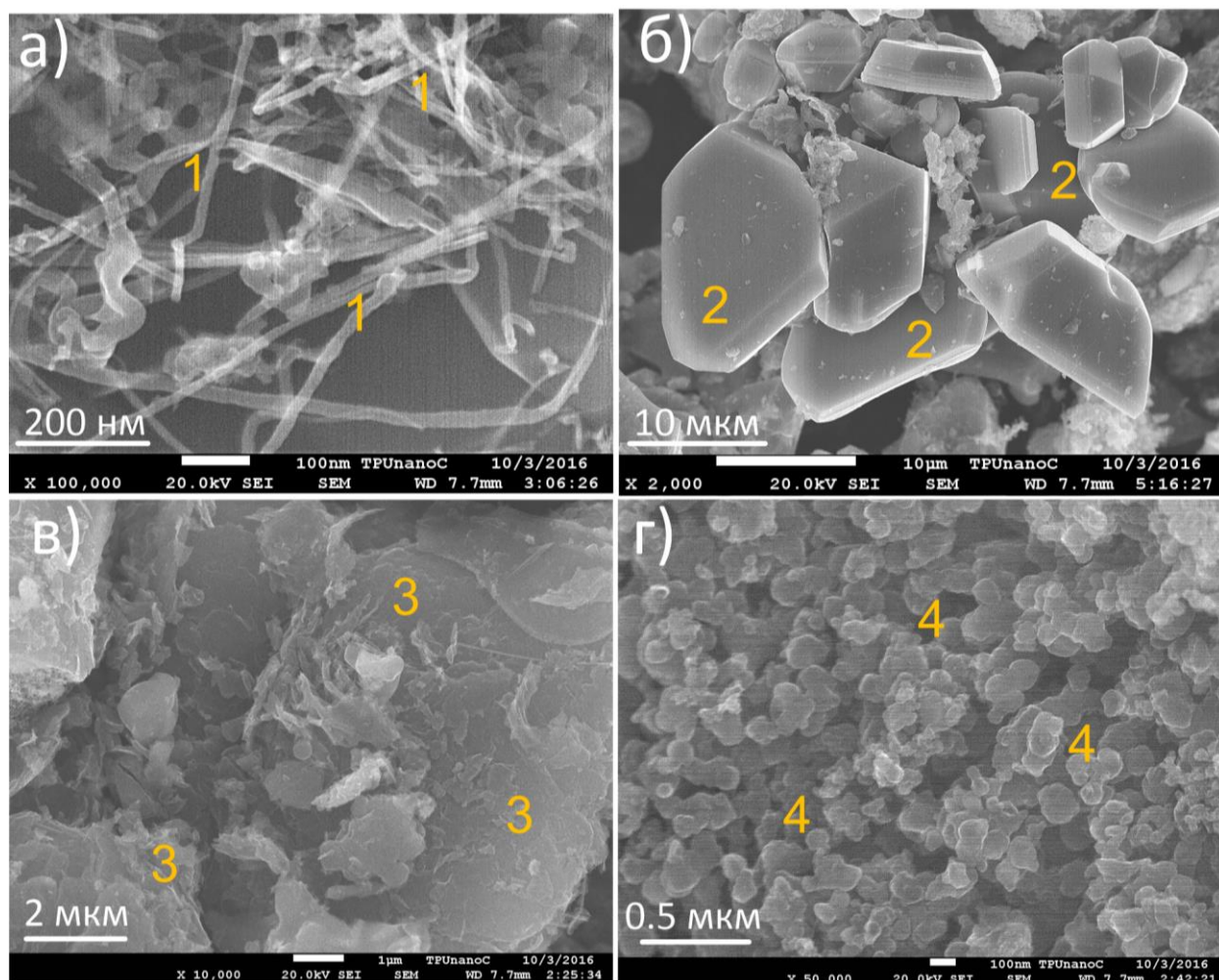


Рисунок 5.13 - Типичные результаты растровой электронной микроскопии продуктов синтеза, полученных с использованием порошка кремния и порошка рентгеноаморфного углерода в качестве исходных реагентов: 1. Наностержни, 2. Уплотненные кристаллы карбида кремния правильной формы; 3 и 4 – углеродные графитоподобные структуры.

Цифрой 2 обозначены микроразмерные объекты, состоящие из кремния и углерода, и характеризующиеся пластинчатой морфологией с явно-выраженной огранкой. Цифрами 3 и 4 обозначены два типа углеродных структур, идентифицированных в продуктах синтеза. Вероятно, частицы 3 и 4 могут представлять разные графитоподобные фазы; одна из которых формируется в результате эрозии анода, а другая – состоит из исходного углерода, не вступившего в реакцию и претерпевшего фазовые превращения с образованием графита под действием

высоких температур. Такое предположение представляется логичным, т.к. на типичных картинах рентгеновской дифракции образцов данной серии можно отчетливо идентифицировать раздвоение главного дифракционного максимума, соответствующего фазе графита.

Достаточно интересную морфологию кристаллических объектов в составе продуктов синтеза можно идентифицировать при использовании в качестве исходных реагентов углеродных рентгеноаморфных волокон и порошка кубической фазы кремния, как это видно на рисунке 5.14.

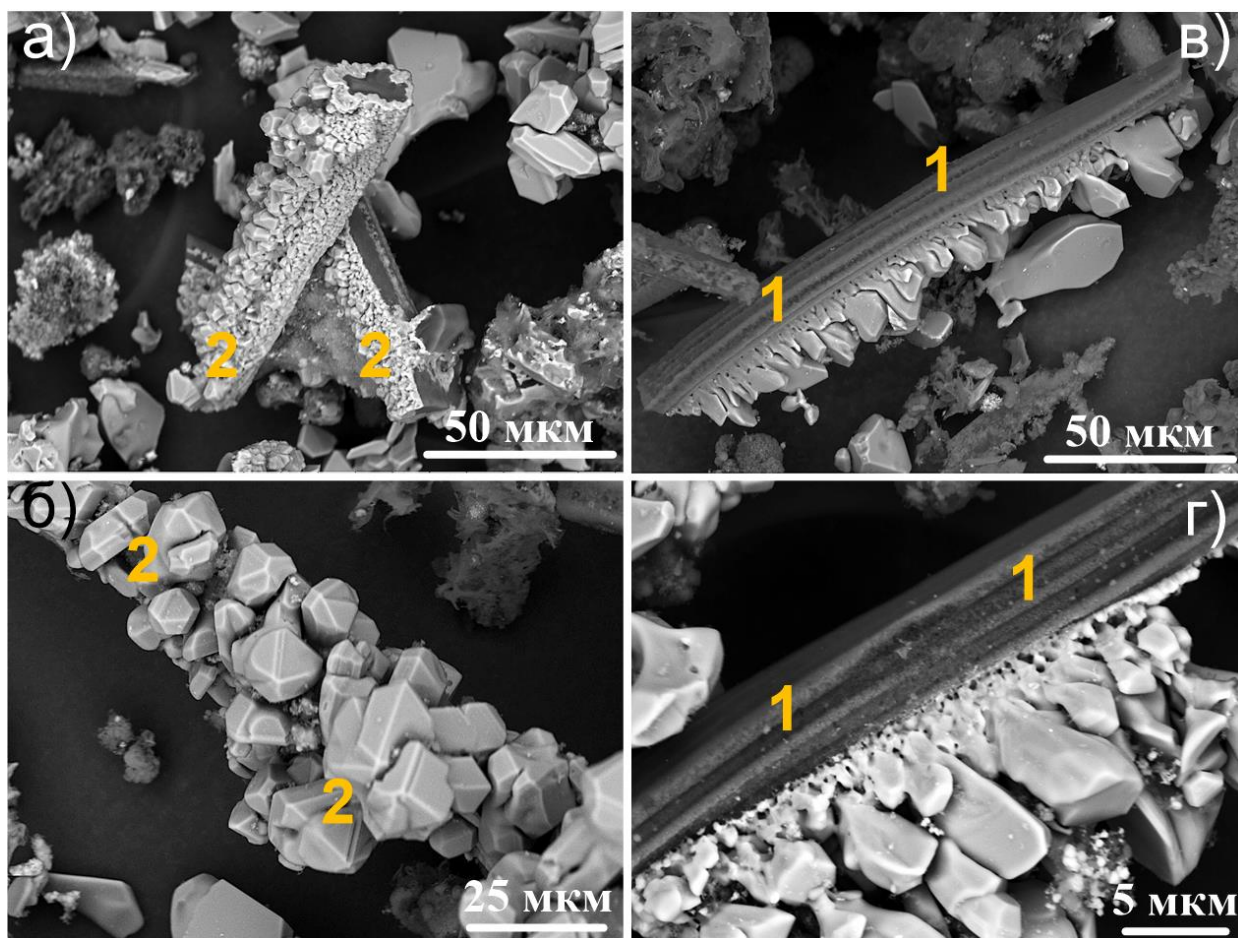


Рисунок 5.14 - Типичные результаты растровой электронной микроскопии продуктов синтеза, полученных с использованием в качестве исходного сырья углеродных рентгеноаморфных волокон и порошка кубической фазы кремния: 1. углеродные волокна; 2. кристаллы карбида кремния.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, углеродные волокна формируют фазу графита, и на их поверхности вырастают кристаллы карбида кремния. Некоторые волокна покрываются частично, некоторые полностью.

Причем на границе раздела между углеродным волокном и кристаллами карбида кремния наблюдаются более мелкие частички с размерами от долей микрометров до нескольких микрометров. На поверхности объектов образуются кристаллы с правильной огранкой и размерами до $\sim 20 - 25$ мкм.

На рисунке 5.15 представлены результаты растровой электронной микроскопии типичных синтезированных образцов, полученных с использованием древесного угля и порошка кубической фазы кремния в качестве исходных материалов.

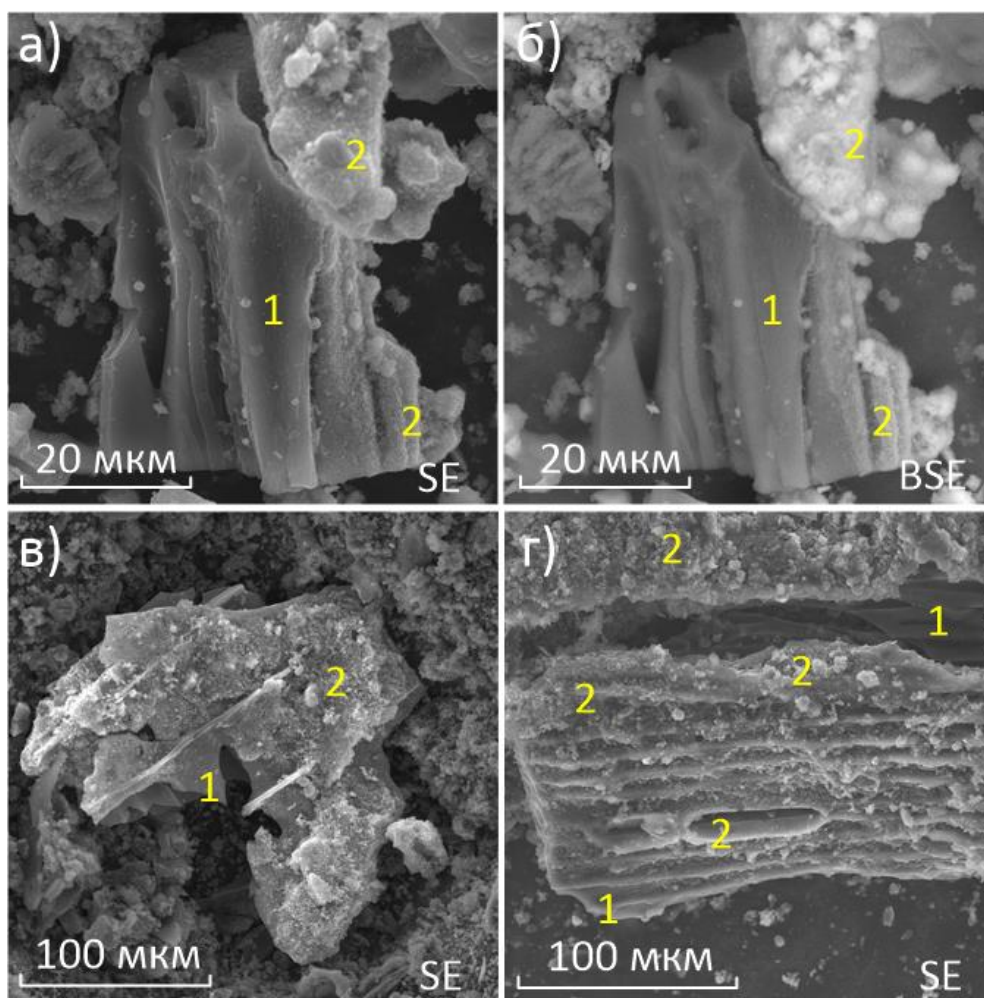


Рисунок 5.15 - Результаты растровой электронной микроскопии продукта синтеза, полученного из порошка кремния и древесного угля (сосна): 1. Структура исходного биоугля; 2. Агломераты карбида кремния. Округлые агломераты карбида кремния формирующиеся на исходном древесном угле во вторичных (а) и в обратно-отраженных электронах б); в-г) Линейные агломераты карбида кремния, повторяющие исходную структуру древесного угля в детекторе SE.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа, проведенного более 50 раз в различных областях образцов, продукт синтеза в среднем содержит 85,75 % (ат.) углерода, 13,09 % (ат.) кремния, 0,86 % (ат.) кислорода, а также ряда примесей с суммарным содержанием до 0,29 % (ат.), в частности, кальция, железа, алюминия. Кальций, железо и ряд других примесей содержатся в исходном древесном угле, что объясняет их наличие в продукте синтеза. Содержание кислорода можно объяснить наличием адсорбированной влаги или воздуха ввиду хранения образца в воздушной среде, а также возможным поверхностным окислением частиц фазы карбида кремния, что является известным явлением, как это уже отмечалось ранее. Завышенное содержание углерода объясняется наличием фазы графита в составе продукта в виде древесного угля, а также эрозией анода, материал которого попадает в продукт синтеза. Локально в областях формирования фазы карбида кремния на поверхности древесного угля содержание кремния может достигать 43,44 % (ат.) при нулевом содержании кислорода (в пределах погрешности метода). В материале просматриваются области с исходной структурой древесного угля, для которой характерна пористая и капиллярная структура (1). В режиме фазового контраста можно отчетливо выделить зоны с более высокой плотностью, которые содержат кремний, и идентифицированы как области с содержанием карбида кремния. В качестве примера, такие области обозначены на рисунке цифрой (2).

5.1.4. Методика очистки продуктов синтеза порошков карбида кремния от избытка углерода.

Карбид кремния характеризуется высокой стойкостью к окислению в воздушной среде при относительно высоких температурах. В этой связи, представляется логичными произвести очистку получаемых материалов от избытка несвязанного углерода в целях выделения из продукта синтеза искомой фазы карбида кремния. Была проведена серия экспериментов для наработки продуктов синтеза в целях дальнейшего выделения из них фазы карбида кремния. Выделение фазы карбида кремния предполагалось путем отжига продукта синтеза в воздушной среде для окисления несвязанного углерода и выделения его в виде газа CO_2 . В целях определения параметров процесса отжига образцов проведен

дифференциальный термический анализ исходного углерода (в данном разделе в качестве примера представлены результаты анализа исходного углерода в форме биоугля), а также полученного продукта синтеза, состоящего из двух фаз, а именно, графита и кубической фазы карбида кремния.

По данным дифференциального термического анализа (рисунок 5.16) видно, что потеря массы синтезированного (накопленного в серии экспериментов) образца протекает в ходе одностадийного процесса, о чем свидетельствует мономодальный вид представленного профиля ДТГ в температурном интервале 600-1000 °С.

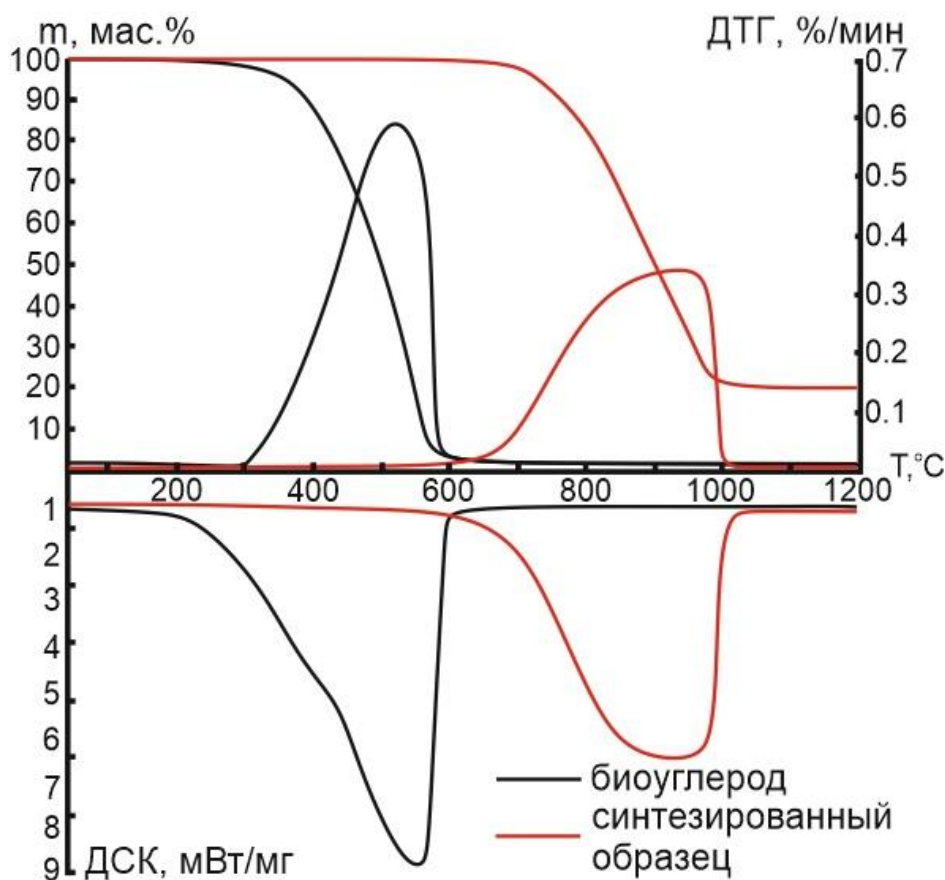


Рисунок 5.16 - Результаты дифференциального термического анализа продукта электродугового синтеза, состоящего из двух фаз: графита и кубического карбида кремния (исходные реагенты: биоуголь и кубическая фаза кремния)

Экзотермический процесс связан с окислением графита в составе продукта синтеза. ДТГ-профиль для исходного образца биоугля на температурном интервале 268-583 °С также характеризуется мономодальным видом; процесс связан с окислением остаточных летучих соединений (которые выводились в процессе изготовления биоугля из древесных опилок методом парового пиролиза) и рентгеноаморфного

углерода. Разница значений температур, характеризующих экстремум ДТГ-профиля (максимальная скорость реакции $w_{\max}$) составила 403 °С. Более высокой реакционной способностью характеризуется образец исходного биоугля ($w_{\max}=0.58$ мас.%/мин).

По полученным данным ТГ, начальная температура интенсивного окисления исходного образца биоугля составила 350 °С, для синтезированного материала эта температура составила 711 °С. Также отличие можно видеть и для конечной температуры процесса окисления: разница значений температуры окончания окисления исходного и синтезированного материала составила около 420 °С. Отличие характерных температур и характера процесса окисления в целом обусловлено отсутствием летучих соединений в составе синтезированного образца, а также иным фазовым состоянием материала и кристаллической решетки углерода.

Общая потеря массы синтезированного образца составила в данном примере около 80 мас. %; снижение массы зафиксировано в температурном интервале 711-996 °С. Наблюдаемый на рисунке экзотермический эффект связан с выделением теплоты в процессе окисления фазы графита. Содержание зольного остатка в исходном образце биоугля составляло около 1 мас. %, соответственно, несгоревший остаток после проведения процесса окисления в количестве 20 мас. % (в данном примере) связан с наличием в продукте синтеза кубической фазы карбида кремния, которая очистилась от избытка несвязанного углерода в форме графита.

На рисунке 5.17. представлены результаты синхронного ДСК/ДТА/ТГ – анализа, иллюстрирующие процесс очистки продукта синтеза от углеродных примесей другого типа синтезированных образцов: полученных из углеродных рентгеноаморфных волокон и кубической фазы кремния. Согласно ТГ-кривой масса образца снижается на 52 % в интервале температур от ~550 °С до 900 °С. В этом температурном интервале наблюдается экзотермический эффект с максимумом, соответствующим температуре 806 °С. Согласно представленным данным, можно идентифицировать обозначенный экзотермический эффект как горение углеродной (графитовой) составляющей продукта. Качественно

аналогичные результаты дифференциального термического анализа получены и для других образцов, полученных в серии экспериментов, посвященных получению карбида кремния.

Результаты термического анализа позволили определить характерные температурные интервалы для очистки продукта синтеза от графита. В этой связи синтезированный продукт в количестве порядка нескольких грамм закладывался в корундовом тигле в атмосферную печь и выдерживался от 45 минут до 90 минут при температурах от 750 °С до 900 °С. В результате обработки типичный порошок менял окраску с черно – серого цвета на темно-зеленый, а масса образца значительно снижалась, что косвенно свидетельствовало об очистке продукта синтеза от графита и других углеродных фаз при их наличии.

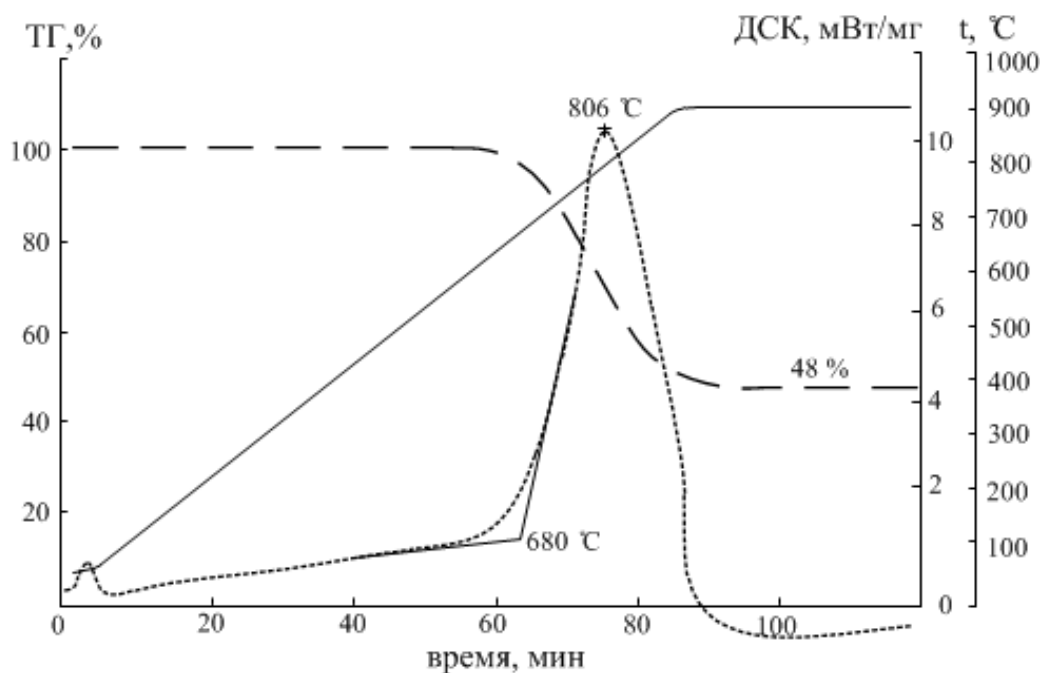


Рисунок 5.17 - Результаты синхронного ДСК/ДТА/ТГ – анализа типичного продукта синтеза, полученного в системе элементов с кремнием и углеродом в форме углеродных рентгеноаморфных волокон

По данным рентгеновской дифрактометрии наработанного материала (рис. 5.18, дифрактограмма 1), продукт синтеза, содержит две кристаллические фазы: графит и кубическую фазу карбида кремния, не содержит (в пределах чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии) кубическую фазу кремния или оксида кремния. Порошок, полученный после выделения

синтезированной фазы карбида кремния в атмосферной печи (рис. 5.18, дифрактограмма 2) содержит только кубическую фазу карбида кремния. Полученная фаза карбида кремния в данном примере характеризуется параметром решетки $a=4.359 \text{ \AA}$.

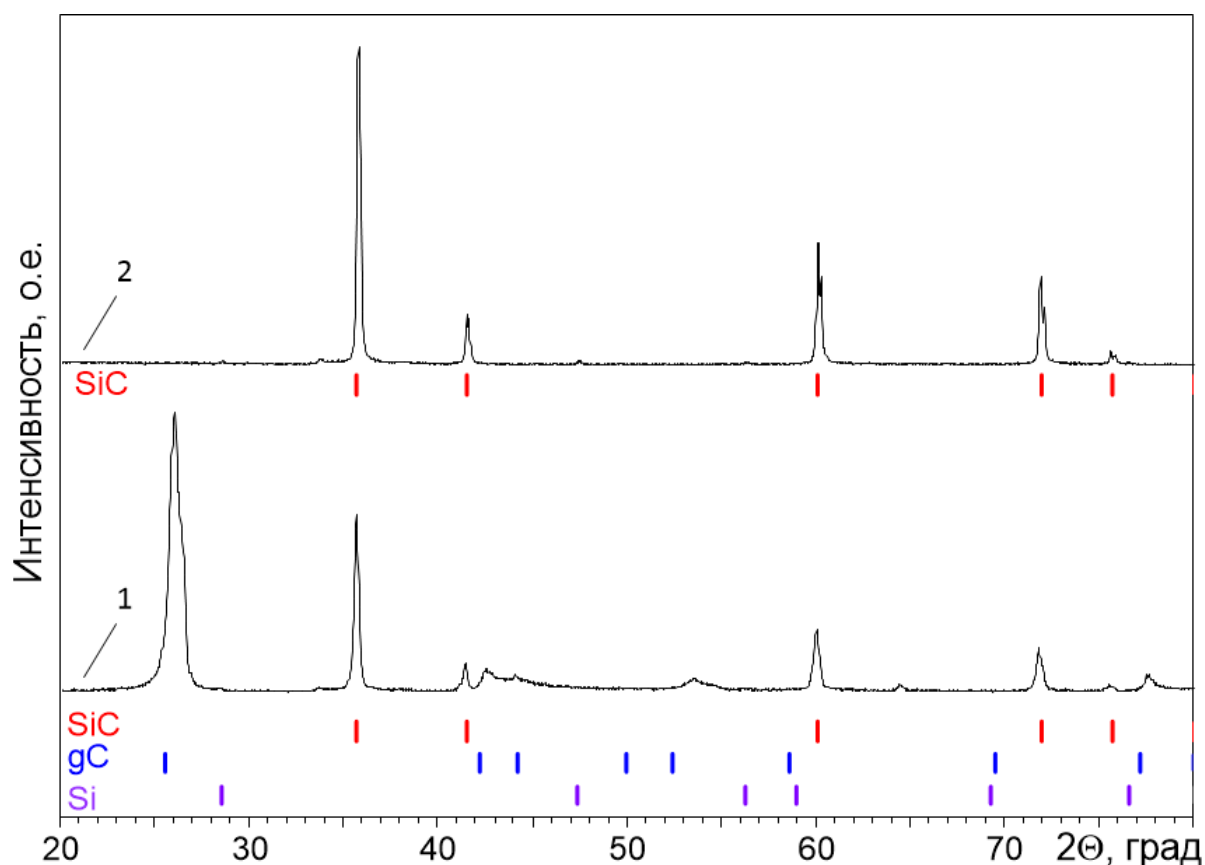


Рисунок 5.18 - Результаты рентгеновской дифрактометрии продуктов электродугового синтеза: 1 – до очистки от избытка углерода в атмосферной печи; 2 – после выделения синтезированной фазы карбида кремния.

В ходе проведения исследования полученного карбида кремния было получено множество снимков с растрового электронного микроскопа серии образцов, полученных в различных условиях и из различных исходных реагентов. На рисунке 5.19 представлены типичные снимки кристаллов карбида кремния, синтезированных с использованием углеродных волокон и порошка рентгеноаморфного углерода. В продукте можно выделить кристаллы карбида кремния микронного и субмикронного диапазонов. Кристаллы карбида кремния с типичной для данной фазы морфологией уже обсуждены выше и не требуют

особого внимания. При этом следует отметить, что также удалось получить и относительно редкие морфологические типы кристаллов карбида кремния.

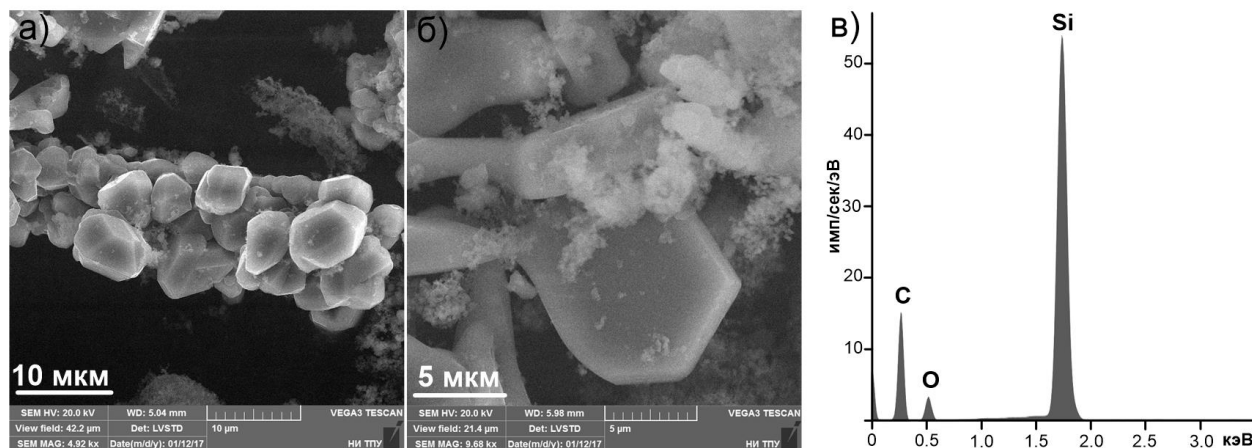


Рисунок 5.19 - Результаты растровой электронной микроскопии: а, б) типичные микроразмерные кристаллы карбида кремния и скопления субмикронных кристаллов; в) энергодисперсионный спектр.

На рисунке 5.20. представлены типичные результаты растровой электронной микроскопии карбида кремния, синтезированного с использованием древесного угля и кубической фазы кремния (очищенного от углеродных примесей). Можно выделить изображения кристаллических объектов карбида кремния, в которых явно просматривается влияние исходной углеродной матрицы биоугля на сформировавшиеся агломераты. В них установлена упорядоченность пор с размерами от единиц до порядка 10 мкм. Поры ограничены кристаллами правильных очертаний кубической фазы, свойственных для карбида кремния. По данным энергодисперсионного анализа данного образца карбида кремния, очищенного от избытка углерода отжигом в атмосферной печи, материал содержит 44,4 % (ат.) углерода, 50,6 % (ат.) кремния, 4,6 % (ат.) кислорода, 0,2 % (ат.) железа, 0,1 % (ат.) кальция, 0,1 % (ат.) алюминия, а также материал содержит незначительные количества других примесей с суммарным содержанием 0,1 % (ат.). Наличие кислорода можно объяснить наличием адсорбированного воздуха и влаги, а также поверхностным окислением кристаллов карбида кремния. Наличие других примесей, например, кальция и железа объясняется их наличием в составе исходного древесного угля, т.к. биологическим происхождением исходного сырья.

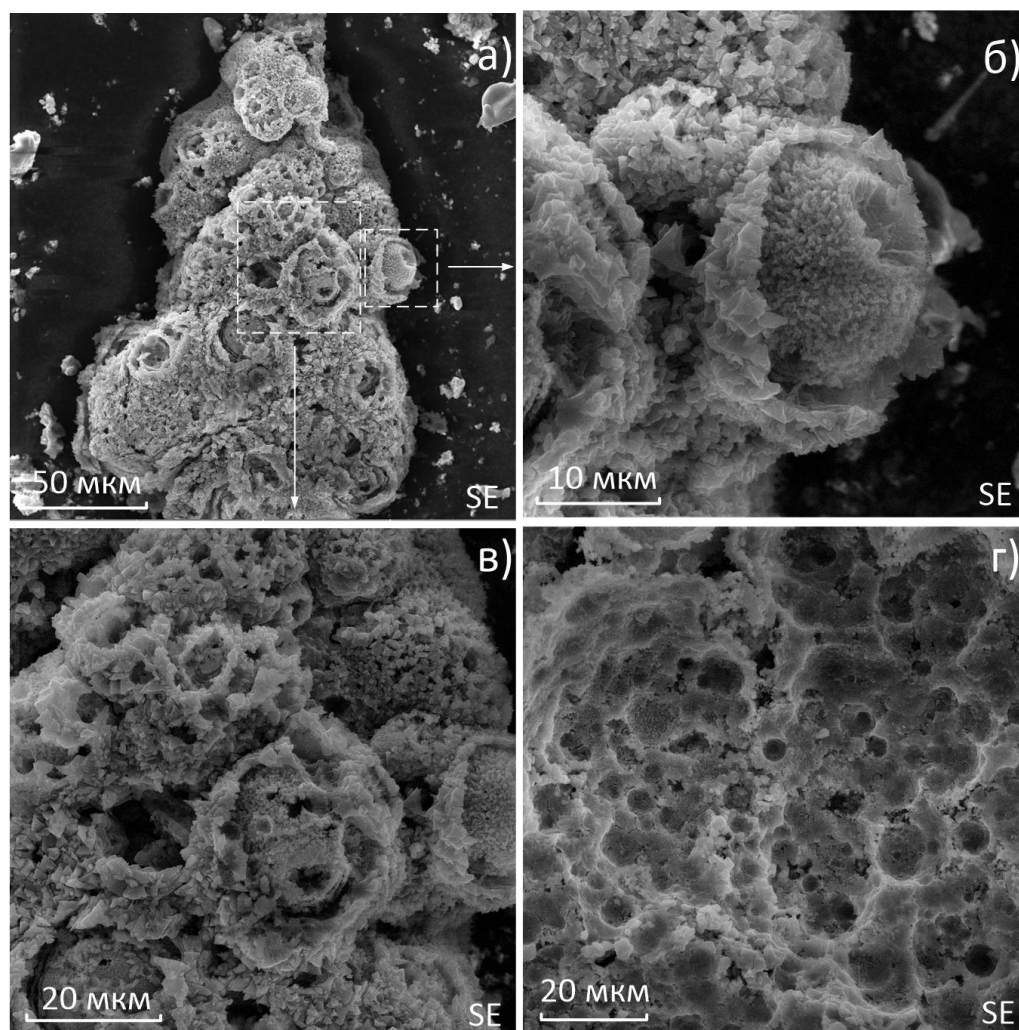


Рисунок 5.20 - Результаты растровой электронной микроскопии полученного карбида кремния с признаками биоморфной структуры: а) обзорный снимок агломерата, б, в, г) увеличенные фрагменты.

5.1.5. Формование объемных керамических материалов и высоконаполненных металломатричных композитов методом искрового плазменного спекания с использованием синтезированного карбида кремния.

В результате нескольких серий экспериментов путем изменения значимых регулируемых параметров процесса синтеза и последующей обработки продукта в атмосферной печи (как видно в приведенных выше разделах) удалось получить порошки карбида кремния с чистотой до 95-99 % (масс). В целях исследования возможности применения полученного материала проведена серия экспериментов, в которой производилось спекание полученных материалов в чистом виде, т.е. без

пластификаторов, без спекающих добавок, а также в составе металломатричных композитов на основе алюминия.

Согласно данным рентгеновской дифракции, приведенным на рисунке 5.21 можно проследить все стадии одной из реализованных цепочек синтеза, которая включает в себя смешивание рентгеноаморфного углерода и кремния (а), синтез карбида кремния в плазме дугового разряда постоянного тока (б), очистка полученного материала от несвязанного углерода путем обработки продукта в атмосферной печи при 900 °С (в), спекание керамики методом SPS (г). Спекание карбида кремния производилось на базе установки Advanced Technologies SPS 10-4 при температуре 1800 °С, давлении 60 МПа в течение 10 минут в графитовой пресс-форме диаметром 12,7 мм.

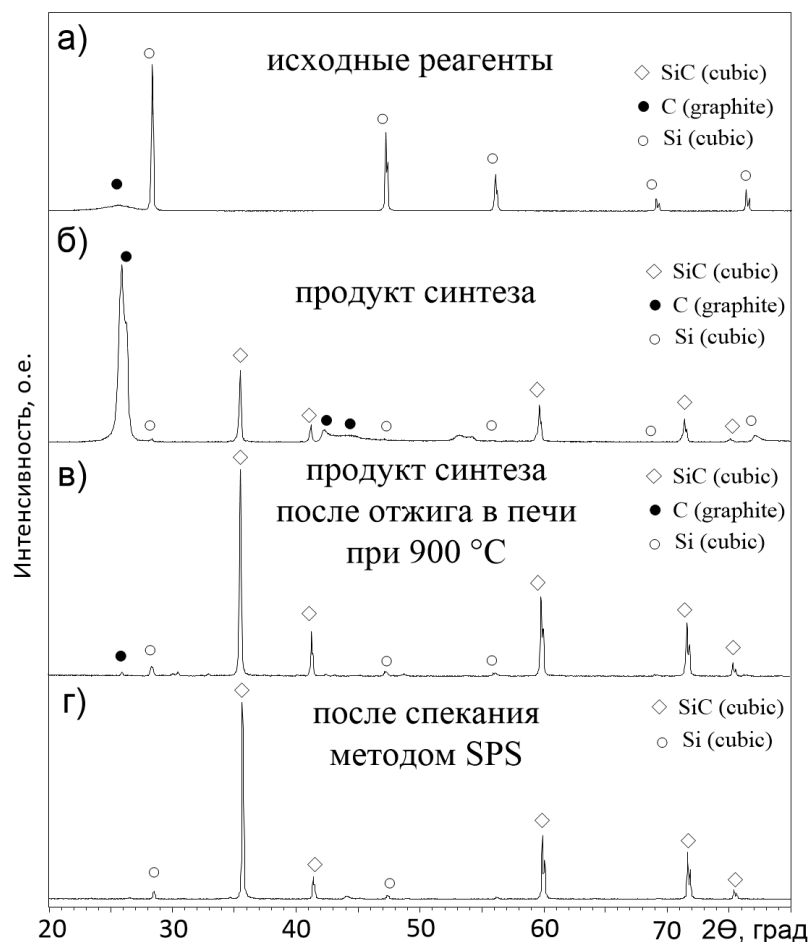


Рисунок 5.21 - Картины рентгеновской дифракции исходной смеси рентгеноаморфного углерода и кремния (а), порошкового продукта синтеза (б), очищенного от несвязанного углерода продукта (в), спеченной методом SPS керамики (г).

На рисунке 5.22. представлены SEM-снимок полученного порошка карбида кремния (а), спеченного керамического материала (б, в), а также снимка, полученного в процессе измерения твердости керамики (г). На поверхности спеченного образца керамики видны поры с размерами порядка 10 мкм, инородные включения, являющиеся примесями графита, некоторых металлов. Измеренная твердость керамического образца составила от ~ 900 HV до ~ 1800 HV в зависимости от равномерности образца и отсутствия пор в зоне укола индентора.

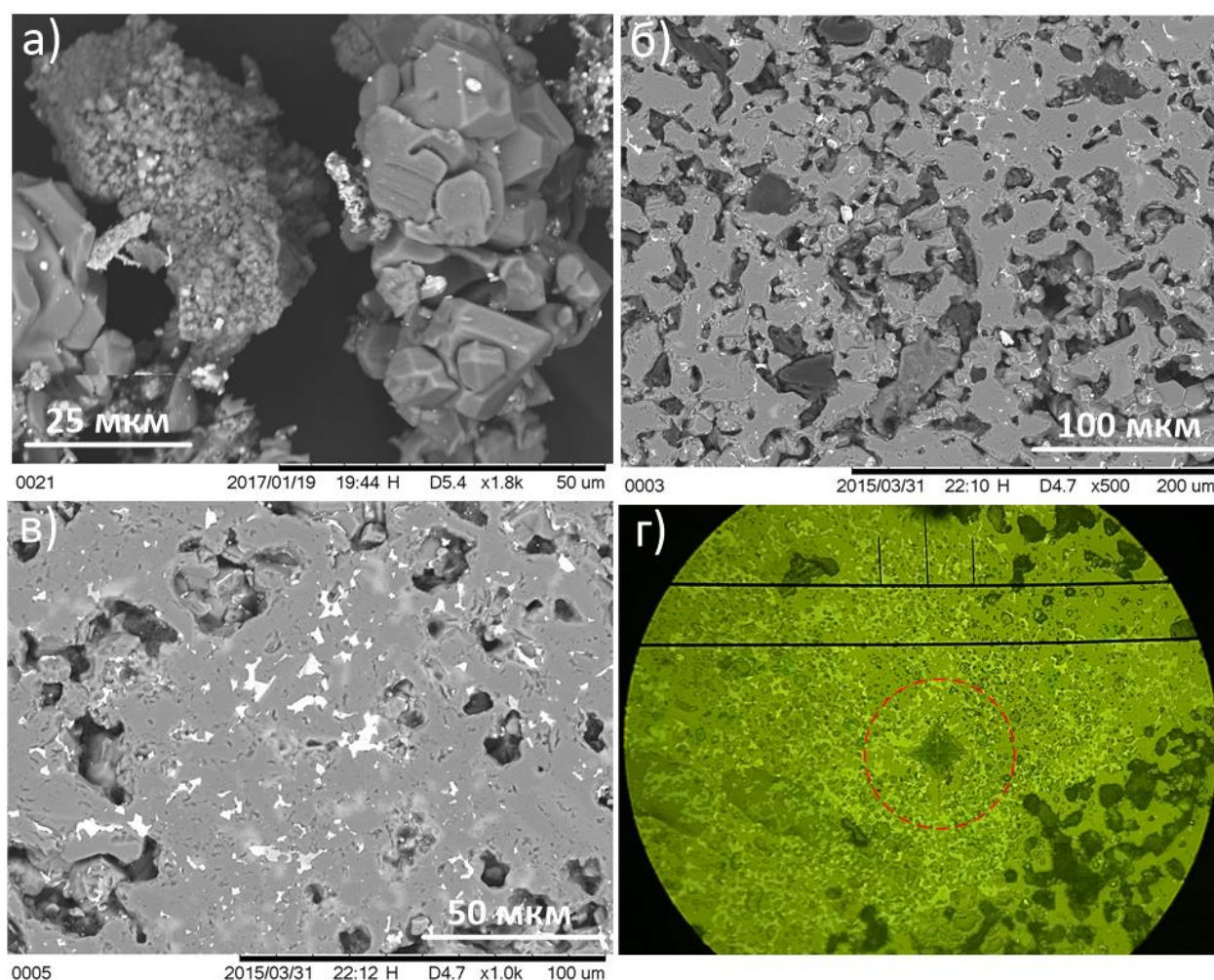


Рисунок 5.22 - SEM-снимки исходного порошкового карбида кремния (а), спеченного керамического материала (б, в), а также снимка, полученного в процессе измерения твердости керамики (г).

Подобные результаты спекания керамического образца были получены при использовании древесного угля и порошка диоксида кремния для получения карбида кремния. На рисунке 5.23а представлена картина рентгеновской

дифракции спеченного образца, на рисунках 5.23б,в представлены снимки шлифа поверхности образца. Плотность данного образца составила $\sim 1.98 \text{ г/см}^3$. Параметры спекания: давление 10 МПа, температура 1800 °С, время выдержки 10 минут. Давление в ходе процесса спекания для данного образца было установлено намеренно низким для сохранения относительно невысокой плотности образца материала.

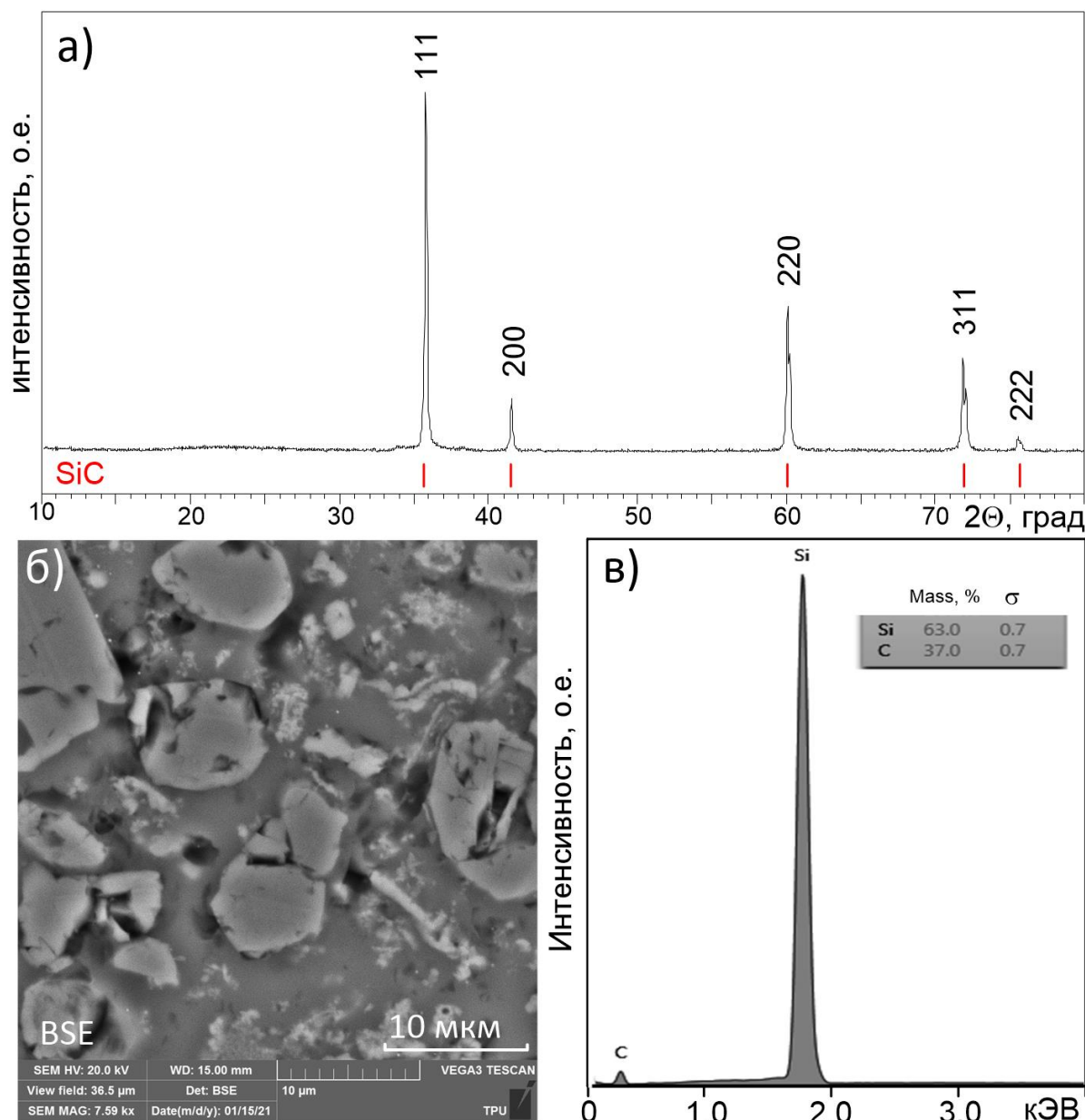


Рисунок 5.23 - Картина рентгеновской дифракции (а), снимок шлифа поверхности (б), результаты энергодисперсионного анализа (в) спеченного образца

Таким образом, на данном этапе исследований не удалось получить высококачественную керамику карбида кремния с близкой к монокристаллической

плотности. При этом оптимизация процесса спекания порошков карбида кремния может являться предметом отдельного исследования ввиду необходимости подбора режимов спекания, добавок, методов подготовки материала и т.д. Тем не менее, полученный образец позволяет сделать заключение о возможности использования полученного разрабатываемым методом карбида кремния в качестве сырья для производства керамики на основе карбида кремния. Кроме того, керамические образцы на основе биоморфного карбида кремния обычно спекают намеренно при параметрах, которые позволяют сохранить пористость продукта. В этой связи, достигнутые результаты представляются удовлетворительными с точки зрения дальнейшего развития методов получения карбида кремния и объемных керамических материалов на его основе.

Другим возможным применением синтезированного карбида кремния может быть создание высоконаполненных металломатричных композитов Al-SiC (ММК Al-SiC). Для получения ММК Al-SiC использовалась смесь следующих компонентов: порошок кубического карбида кремния, синтезированный согласно описанной выше методике и очищенный в атмосферной печи; алюминиевый коммерческий порошок марки Advanced Powder Technologies LLC 90-10. При приготовлении образцов композитов Al-SiC порошки перемалывались в агатовой ступке в разных пропорциях, затем помещались в графитовую пресс-форму диаметром 12.7 мм. Композиты Al-SiC получены методом SPS (Thermal Technology 10-4 SPS) при температуре 560 °C и давлении 60 МПа в течение 10 минут. По фактическому объему и массе каждого определялась его плотность, пористость определялась как разница между фактической плотностью и расчетной монокристаллической. Спеченные образцы шлифовались для обеспечения плоскопараллельных поверхностей. Теплопроводность образцов определялась лазерным анализатором температуропроводности DLA-1200 TA Instruments с использованием графитового и корундового эталонов. Для каждого образца были проведены серии из трех измерений на графитовом эталоне и трех измерений на корундовом эталоне при идентичных условиях. Полученные результаты измерений усреднялись.

Была получена группа образцов металломатричных композитов Al-SiC с диаметром 12.69 мм и высотой 1,7-1,8 мм с разным содержанием карбида кремния: 12% SiC + 88% Al; 25% SiC + 75% Al; 50% SiC + 50% Al. Типичная картина рентгеновской дифракции представлена на рисунке 5.24. Видно наличие двух кристаллических фаз: кубического алюминия Al с параметром решетки 4,043 Å и кубического карбида кремния SiC с параметром решетки 4,351 Å. Согласно полученным картинам рентгеновской дифракции видно, что в пределах чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии не обнаружены примеси (загрязнения), а также можно констатировать факт отсутствия взаимодействий карбида кремния и алюминия в процессе спекания образцов. Форма частиц кубического карбида кремния типична для данной фазы и обсуждена в ряде статей. В целом, структура полученного металломатричного композита Al-SiC соответствует известным данным [391, 392]. На поверхности спеченного композита можно идентифицировать скопления кристаллов карбида кремния в алюминиевой матрице композита, как это видно на рисунке 5.25.

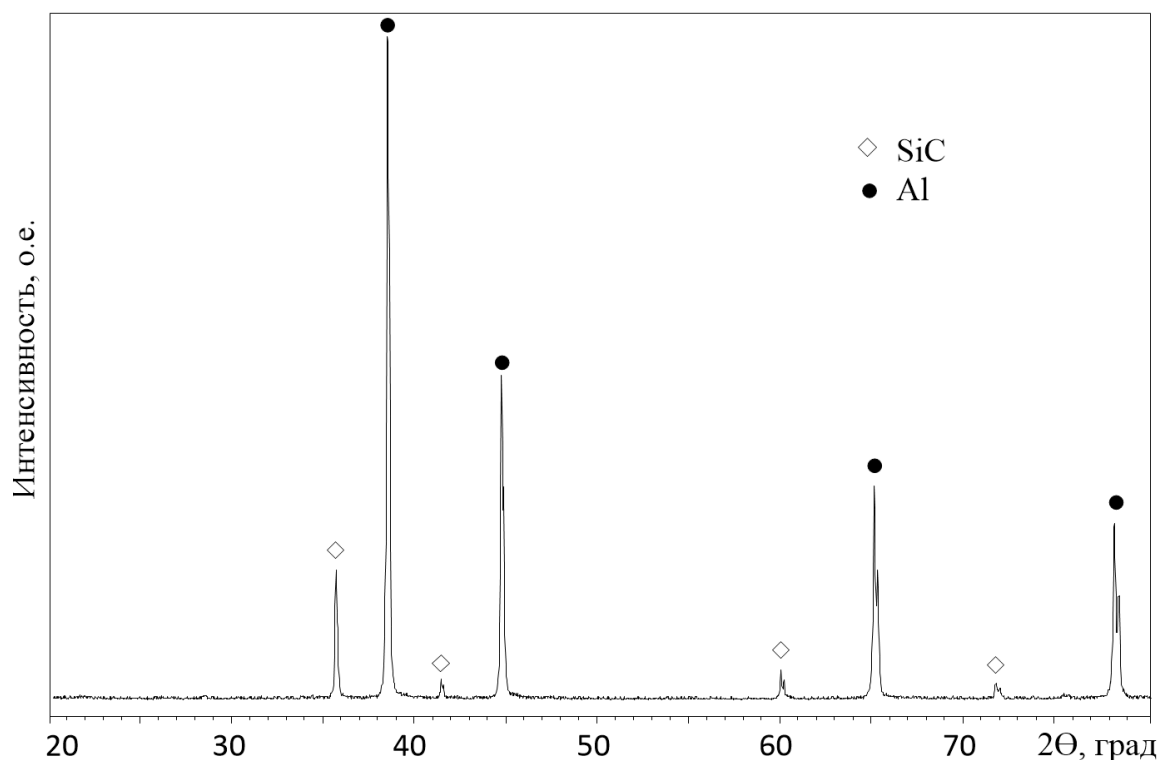


Рисунок 5.24 - Типичная картина рентгеновской дифракции полученного высоконаполненного металло-матричного композита на основе алюминия и карбида кремния.

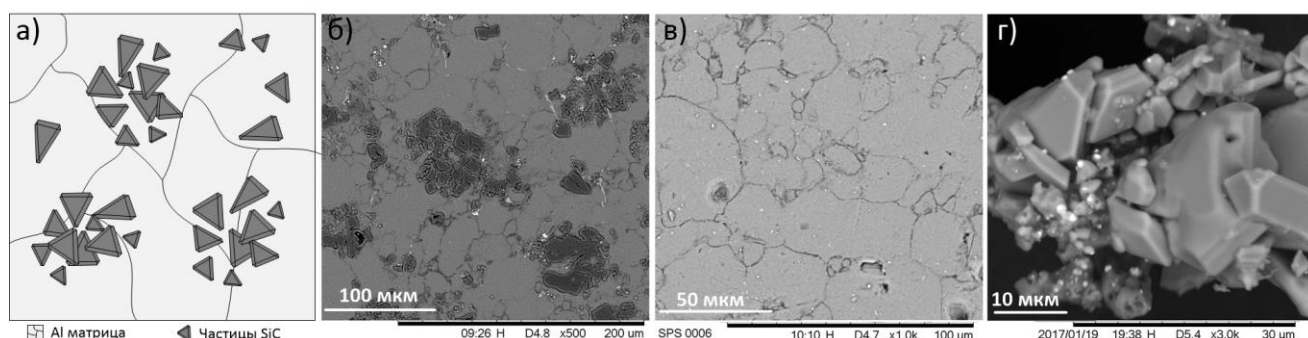


Рисунок 5.25 - Модельная карта расположения частиц карбида кремния в алюминиевой матрице (а), типичный SEM-снимок поверхности полученного ММК Al/SiC (б), SEM-снимок поверхности алюминиевой матрицы (в), SEM-снимок кристаллов используемого для формирования ММК Al/SiC карбида кремния.

В таблице 5.2 представлены полученные усредненные значения плотности, теплоемкости и теплопроводности для трех групп образцов композитов Al/SiC и одной группы образцов Al при температуре 20 °С.

Таблица 5.2. Измеренные плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность образцов Al-SiC и Al.

Образец	Плотность, кг/м ³	Удельная теплоемкость, Дж·кг ⁻¹ ·°C ⁻¹	Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·°C ⁻¹
Al	2637	918.7	188.4
12% SiC + 88% Al	2705	858.1	129,0
25% SiC + 75% Al	2637	849.3	106.8
50% SiC + 50% Al	2519	818.2	54.9

Плотность полученных композитов Al-SiC существенно ниже их расчетной монокристаллической плотности. Теоретически, чем выше концентрация компонента с большей плотностью, то есть карбида кремния, тем выше и плотность ММК Al/SiC. Для полученных в серии экспериментов композитов Al/SiC эта зависимость имеет обратный характер. Этот результат можно объяснить пористостью материала из-за недостаточно высоких значений температуры и давления в процессе спекания компонентов, неравномерности распределения

частиц карбида кремния в алюминиевой матрице и их агломерации. Чем выше концентрация карбида кремния в материале, тем больше отличие измеренных и вычисленных значений плотностей, т.к. в реальных условиях частицы SiC являются центрами формирования воздушных пор. То есть чем выше концентрация карбида кремния в ММК, тем более проявляются свойства материала, характерные для керамики и менее проявляются свойства, характерные для металла (алюминия). Таким образом, образцы с более высоким содержанием карбида кремния требуют более сложной подготовки и более высоких параметров спекания для обеспечения меньшей пористости.

По данным таблицы 5.2. видно, что фактически теплопроводность полученных материалов снижается с ростом доли карбида кремния в составе металлматричного композита. Хотя, теплопроводность алюминия ниже теплопроводности карбида кремния. Аналогичный результат (снижение теплопроводности металлматричного композита Al/SiC при увеличении доли карбида кремния в его составе) объясняется наличием переходных тепловых сопротивлений на границах компонентов, трещин и пор в материале, заполненных воздухом, теплопроводность которого на четыре порядка меньше по сравнению с алюминием и карбидом кремния. Эти результаты обсуждены подробно в рамках ряда работ, в том числе [393]. Также следует отметить существенный разброс известных значений теплопроводности композитов Al-SiC в зависимости от пористости материала и доли карбида кремния в его составе, методов его получения, методов измерения теплопроводности [391-405]. Кроме указанных выше причин теплопроводность композитов Al/SiC достаточно существенно зависит от наличия примесей, кристаллической структуры карбида кремния, проявления анизотропных свойств кристаллов, наличия оксидной оболочки на поверхности кристаллов и ее толщины, смачиваемости поверхности кристаллов расплавленным алюминием. Таким образом, полученные образцы металлматричных композитов не отличаются высокими показателями эксплуатационных характеристик, в частности, теплопроводности, однако оптимизация процессов спекания и подготовки исходных материалов таких

композитов для обеспечения высоких характеристик представляется отдельной научно-технической задачей, выходящей за пределы данной работы. При этом характеристики уже полученных материалов не хуже ряда аналогов.

5.1.6. Выводы о возможности синтеза и закономерностях процесса получения карбида кремния безвакуумным электродуговым методом.

По совокупности представленных данных можно сделать заключение о возможности синтеза кубической фазы карбида кремния разрабатываемым электродуговым методом. При этом в качестве исходных материалов можно использовать как порошок кремния, так и диоксида кремния, а в качестве исходного углерода можно использовать порошок рентгеноаморфного углерода, углеродные волокна, древесный уголь (причем древесный уголь может быть продуктом переработки отходов деревообрабатывающего предприятия). В продукте синтеза можно идентифицировать как микроразмерные, так и наноразмерные кристаллы карбида кремния. В частности, разрабатываемым методом возможно реализовать синтез микроразмерных кристаллов с типичной для карбида кремния морфологией уплощенного габитуса; микроразмерные объекты с признаками биоморфной структуры карбида кремния; наностержни со структурой типа «оболочка-ядро» с двойникованием ядра, состоящие из карбида кремния, покрытого слоем аморфного оксида кремния. В ходе проведенного исследования установлены зависимости фазового состава продукта синтеза от различных параметров процесса (сила тока разрядного контура, продолжительность поддержания дугового разряда, соотношение масс исходных реагентов, диаметр поверхности, на которой располагаются исходные реагенты). В результате показана возможность практически полной переработки исходного сырья, содержащего кремний, в его карбид. При этом продукт в ходе процесса синтеза загрязняется фазой графита, которую можно удалить из продукта отжигом полученного порошка в атмосферной печи с образованием газовой фазы диоксида углерода; в этом случае удастся получить карбид кремния с чистотой не менее 99 %. Полученный карбид кремния пригоден для его спекания существующими

методами с получением объемных образцов сверхтвердой керамики и металломатричных композитов на основе алюминия.

5.2. Безвакуумный электродуговой метод как научно-технические основы технологии переработки золошлаковых отходов.

5.2.1. Плазменные методы как физическая основа промышленной технологии переработки золошлаковых отходов.

Устойчивое развитие любой производственной области, в том числе и энергетической отрасли сегодня невозможно представить без технологий переработки отходов и возвращению их компонентов в производственный цикл. Ежесекундно человечество создает огромные массы всевозможных отходов, некоторые из которых являются одновременно опасными и для жизни и здоровья как людей, так и других живых организмов. Такие материалы не только опасны, но и могут содержать некоторые ценные компоненты в виде редких химических элементов или их соединений. Одним из таких видов отходов является зола природного угля. Уже существует ряд технологий применения золы в области строительных технологий, создания различных конструкционных материалов, адсорбентов, известны менее разработанные методики для создания из золы геополимеров, аэрогелей, выделения из золы редкоземельных металлов, создания катализаторов [406]. Считается, что утилизация золы может позволить вернуть в производственный цикл некоторые достаточно редкие металлы (молибден, кобальт и другие) в количестве сравнимом с объемами добычи [407]. Многообещающими видятся плазменные методы переработки отходов в силу широкого диапазона достигаемых температур (до 5000 - 10000 К) и скоростей нагрева порядка до 10^6 К/с [408]. Плазменные методы позволяют одновременно обезвреживать многие виды опасных отходов (например, биологически активные [409] и частично выделять некоторые компоненты отходов для их последующего применения [410]. Широко известны плазменные методы для получения углеродных наноструктур в процессе утилизации различных органических твердых и жидких отходов, полимеров, масел [411-414]. В ряде случаев удастся в ходе утилизации отходов получить в качестве продукта горючее топливо, например, синтезгаз ($\text{CO} + \text{H}_2$) [415].

Соответственно, логичным представляется разработка и применение плазменных методов для развития технологий утилизации золошлаковых отходов. Одним из подходов утилизации золы считается ее обработка при помощи плазмы до образования стеклообразной спеченной массы, предотвращающей распространение ультрадисперсных компонентов золы после соответствующего захоронения [416, 417]. В тоже время, некоторые авторы (например, авторы работы [418]) получают плазменной обработкой из угольной золы муллитовую керамику, что также является одним из методов утилизации, позволяющим производить полезный продукт в виде твердых конструкционных или функциональных материалов. Однако плазменные методы переработки отходов еще недостаточно развиты для их масштабного применения [419]. Одним из главных недостатков плазменных методов утилизации отходов является потребление значительного количества электрической энергии для реализации процесса [420], производство которой так или иначе сопровождается созданием масс других отходов при производстве различных устройств и приборов, при добыче, обогащении, переработке топлива. Важным направлением науки и техники в области переработки отходов можно считать упрощение плазменных методов и устройств за счет реализации процессов при атмосферном давлении [421], использование в качестве электродов дешевых материалов, например, природного угля или графита [422]. Также важным аспектом развития технологий утилизации отходов считается вопрос получения в результате переработки полезных ультрадисперсных порошковых материалов [423]. Таким образом актуальным вопросом является реализация процесса утилизации золы с использованием предельно простой техники, с минимальными энергозатратами и получением в качестве продукта полезных материалов.

По совокупности представленных выше данных анализа современной литературы следует отметить несколько важных аспектов. Плазменные методы переработки отходов перспективны в вопросах переработки сложноутилизируемых отходов, однако, высокая энергоемкость процесса, сложность методов и устройств для их реализации усложняют их развитие. В этой

связи упрощение методов и устройств для плазменной переработки отходов, снижение энергоемкости процесса за счет применения безвакуумного электродугового метода может позволить создать научно-технические основы будущей промышленной технологии утилизации золошлаковых отходов.

5.2.2. Особенности методики при обработке порошка золы плазмой дугового разряда постоянного тока безвакуумным методом.

Серия экспериментов проводилась согласно безвакуумной методике, включающей электродуговую обработку золы и последующий отжиг полученного материала для выделения и анализа продуктов переработки. В данной серии экспериментов использовалась смесь порошка золы и рентгеноаморфного углерода (сажи) в массовом отношении 4:1, в каждом эксперименте использовалась навеска с массой 0,5 г. Смесь исходных материалов помещалась в графитовый тигель диаметром 30 мм, являющийся катодом; в качестве анода использовался графитовый цилиндрический стержень с диаметром 8 мм. Дуговой разряд поддерживался от 5 с до 20 с при силе тока 200 А. В результате было получено три типа образцов, маркированных ash00, ash05, ash07, ash12, ash20, где 00, 05, 07, 12 и 20 - это продолжительность обработки исходного материала ash00 в виде смеси золы и сажи, выраженная в секундах (5 с, 7 с, 12 с, 20 с). В данной серии экспериментов охвачен диапазон энергий при обработке золы плазмой дугового разряда от 0 кДж (что соответствует исходной смеси без обработки плазмой) до ~105 кДж, при этом средняя электрическая мощность на интервале составила ~5,1 кВт. Основные параметры серии экспериментов представлены в таблице 5.3. Более детально с особенностями метода и устройством для его реализации можно ознакомиться в тексте патента на изобретение (способ) [190].

В ходе работы дугового реактора производился анализ газовой среды, генерируемой дуговым реактором, на газоанализаторе марки ТЕСТ-1 (Бонер). Съём данных с газоанализатора производился каждый 1,2 с. В ходе серии экспериментов регистрировались следующие газы: O₂ (до 2000 ppm), NO (до 2000 ppm), NO₂ (до 500 ppm), SO₂ (до 5000 ppm), CO₂ (до 30 % об.), CH₄ (до 50 % об.), H₂ (до 40 % об.).

Полученные материалы измельчались в агатовой ступке, затем анализировались известными методиками: рентгеноструктурный анализ (Shimadzu XRD 7000s, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 1,54060 Å), электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом химического состава (Tescan Vega 3, Oxford X-Max-50, Hitachi TM3000), дифференциального термического анализа (Netzsch STA 449 Jupiter). Синтезированные материалы очищались от углеродных примесей (являющихся следствием эрозии анода дугового реактора с графитовыми электродами) отжигом в атмосферной печи (ЭКСП 10) при температуре 750 °С в течение 1,5 часа. В результате термической обработки были получены образцы, маркированные соответственно ash00_750, ash05_750, ash07_750, ash12_750, ash20_750. Образцы ash20_750, синтезировались 6 раз, и полученный материал спекался методом искрового плазменного спекания (SPS 10-4 Advanced Technologies) при 1800 °С, давлении 60 МПа в течение 5 минут. Полученная керамика шлифовалась для подготовки к проведению микроскопии и измерению твердости (ПМТЗ, масса нагрузки 200 г, метод Виккерса).

Таблица 5.3. Основные параметры серии экспериментов

№	Маркировка образцов	Время обработки, с	Сила тока, А	Энергия дуги, кДж	Эрозия анода, г	Количество образцов
1	ash00	0	-	-	-	1
2	ash05	5	200	26	0,06	2
3	ash07	7	200	37	0,17	2
4	ash12	12	200	64	0,33	2
5	ash20	20	200	105	0,51	6

5.2.3. Экспериментальное исследование морфологии, состава, структуры и свойств материалов, полученных в результате воздействия углеродной электродуговой плазмы на золошлаковые отходы.

В процессе горения дугового разряда во всех экспериментах зафиксирован практически мгновенный (в пределах разрешающей способности имеющегося оборудования) выброс оксида углерода с концентрационными максимумами в

диапазоне 0,7-0,8 % (об.). В тоже время регистрируется выброс газа CO_2 с концентрационными максимумами от 0,5 % (об.) до 2,7 % (об.) в серии экспериментов, линейно возрастающими в зависимости от количества подведенной энергии. Доли других сгенерированных в процессе работы электродугового реактора газов меньше на 1-2 порядка, в этой связи сведения о них не приводятся. Эти сведения подтверждают формирование автономной газовой среды, в которой кислород воздуха израсходовался дуговым разрядом с образованием CO и CO_2 . Таким образом, следует ожидать наличие в продуктах обработки неоксидных материалов. Следует отметить, что забор газовой пробы осуществлялся в данной серии экспериментов из-под зонтика, расположенного над системой электродов разрядного контура, что означает, что значительную часть анализируемого газа составлял атмосферный воздух, а реальные концентрации газов CO и CO_2 в реакционной зоне существенно выше.

Типичные рентгеновские дифрактограммы исходного материала и продуктов синтеза приведены на рисунке 5.26. В исходном золошлаковом материале (ash00) можно выделить 3 основные кристаллические фазы Al_2O_3 (корунд), SiO_2 (кварц) и $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ (муллит), что представляется нормальным с учетом известных данных о кристаллических составляющих золы [418, 422]. Следует отметить, что обычно зола содержит множество оксидов металлов и неметаллов в количестве единиц или долей процентов, таких как оксиды железа, титана, кальция, магния, натрия, калия, прочих элементов [418, 423-424]. Этим компонентам могут соответствовать слабоинтенсивные следы кристаллических фаз на дифрактограмме образца ash00, например, около 29.4 град. Помимо кристаллической компоненты, в исходном материале идентифицируется аморфная углеродная составляющая, которой соответствует аморфное гало в районе приблизительно от 20 до 30 градусов. На дифрактограммах образцов ash05, ash07, ash12 (продуктов, полученных при длительности процесса 5, 7 и 12 секунд) видно, что углеродная плазма дугового разряда трансформирует кристаллические материалы в составе исходного золошлакового материала с образованием новых фаз, о чем свидетельствует снижение интенсивности главного дифракционного максимума SiO_2 на 26,7

градусов и других максимумов, представляющих фазы Al_2O_3 , SiO_2 и $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. При этом на дифрактограмме ash20, снятой с материала, полученного при обработке золы в течение 20 секунд, идентифицируются явно выраженные дифракционные максимумы на 26,02 град, 33,36 град, 35,69 град, 37,98 град, 41,43 град, 42,59 град, 45,36 град, 49,83 град, 53,52 град, 59,45 град, 60,13 град, 65,96 град, 71,74 град, 75,63 град, 77,57 град, 83,74 град.

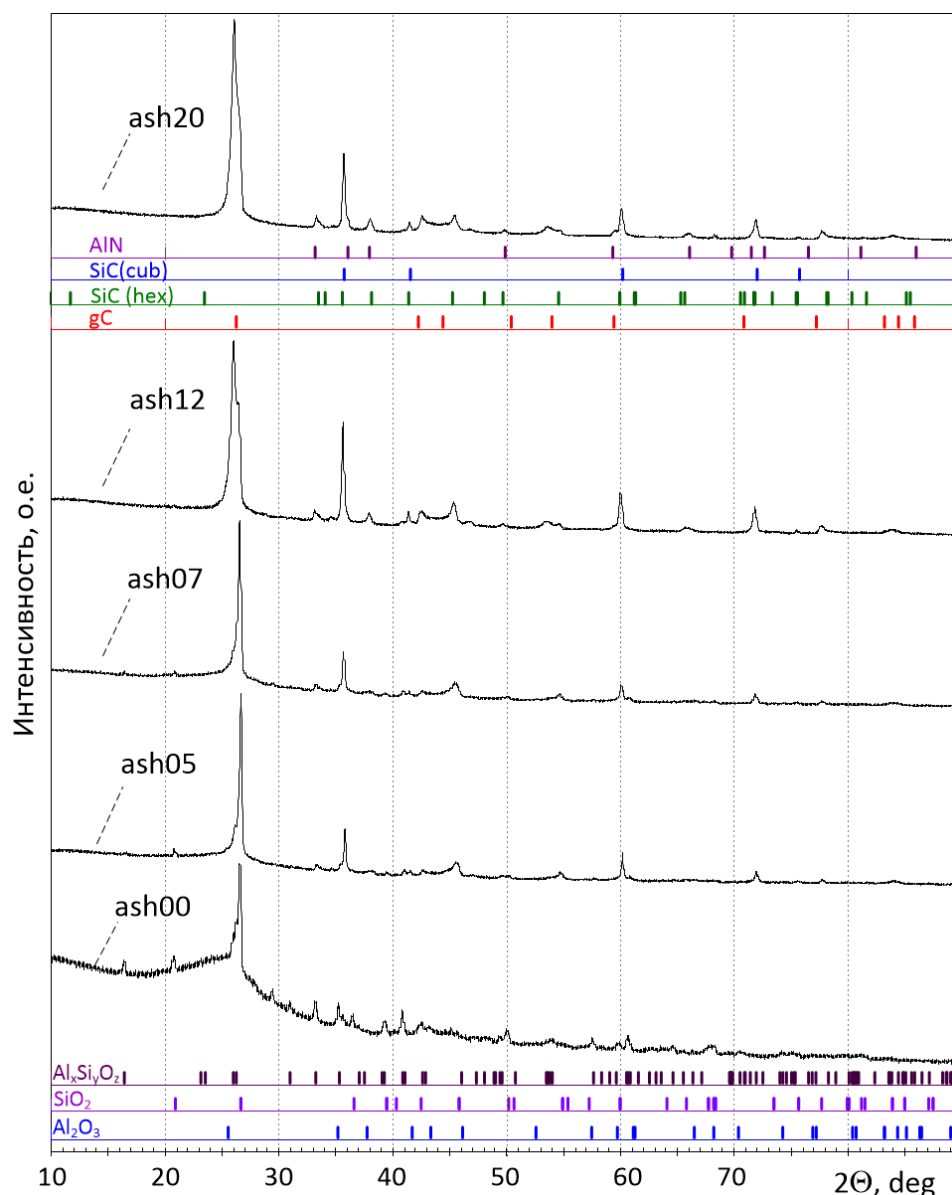


Рисунок 5.26 - Типичные рентгеновские дифрактограммы порошковых материалов: исходного (ash00) и обработанных плазмой дугового разряда постоянного тока при 5 сек, 7 сек, 12 сек и 20 сек

По обозначенным максимумам, как видно на рисунке 5.26. на дифрактограмме образца ash20, в материале, обработанном плазмой дугового

разряда постоянного тока с наибольшим количеством подведенной энергии, в составе продукта можно выделить четыре доминирующие кристаллические фазы: gC (графит), SiC (кубический карбид кремния), SiC (гексагональный карбид кремния), AlN (гексагональный нитрид алюминия). При этом главный дифракционный максимум принадлежит графиту, что естественно, т.к. за время процесса 20 секунд в образец попадает значительное количество эродированного с электродов углерода в форме графита; явление электроэрозии анода является известным и хорошо изученным, как это уже было отмечено ранее в данной работе и в публикациях других исследователей. Вопрос синтеза карбида кремния электродуговым методом из оксида кремния представляется возможным ввиду достижения высоких температур порядка нескольких тысяч градусов. Подобный результат ранее получен авторами работы [424], в которой была синтезирована фаза кубического SiC, в ходе карботермической обработки золы. Возможность получения одновременно двух фаз карбида кремния, кубической и гексагональной, а также гексагональной фазы нитрида алюминия представляется весьма вероятной ввиду известных данных о фазовом составе материалов, получаемых в ходе утилизации золошлаковых отходов известными методами при воздействии высоких температур [425].

Полученные порошковые образцы исследовались методом дифференциального термического анализа. Характерные параметры процесса окисления (температура начала (T_i) и окончания (T_f) процесса активного окисления, максимальная скорость реакции окисления ($w_{\max}$) при соответствующей температуре ($T_{\max}$); время прогрева образца до начала процесса активного окисления (T_e); общее время процесса активного окисления (T_f); время достижения максимальной скорости реакции окисления ($T_{\max}$)) были рассчитаны из полученных результатов термического анализа при помощи известного метода, подробное описание которого представлено в работах [426, 427].

Результаты процесса окисления исследуемых образцов методом термического анализа представлены в виде ТГ- и ДТГ-кривых на рисунке 5.27 (а, б). Видно, что изменение массы всех исследуемых образцов происходит в две

стадии, которые связаны с потерей влаги до 100 °С и окислением углерода с последующим его преобразованием в газовую фазу в виде CO_2 в температурном интервале 493-948 °С. На первой стадии нагрева потеря массы в результате испарения влаги для всех рассматриваемых образцов не превышает 0.45 мас.%. Для второй стадии процесса характерно начало активного окисления углерода, минимальная начальная температура T_i которого составила 493 °С для исходного образца ash00. Для обработанных плазмой образцов (ash05 - ash20) температура начала окисления T_i выше, и составляет от 568-600 °С (таблица 5.4). Разницу температур ($\Delta T_i=32$ °С) для данных образцов можно объяснить различным соотношением в исходном материале и продуктах синтеза графита, эродирующего с анода и попадающего в продукт, и, вероятно, исходного аморфного углерода и графита, образующегося в результате термического действия плазмы на исходный аморфный углерод. Снижение начальной температуры термической конверсии приводит к соответственному уменьшению времени прогрева образца до начала процесса активного окисления T_e . Образцы также характеризуются различной температурой окончания активного окисления T_f (таблица 5.4). С увеличением содержания углерода (в форме эродированного графита), возрастает конечная температура T_f , таким образом, процесс окисления смещается в область более высоких температур. Для исходного образца ash00 параметр T_f составил 760 °С, тогда как максимальное значение было зафиксировано для образца ash20 (900 °С); такой диапазон температуры окисления характерен для материалов на основе графита [428]. Потеря массы Δm исследуемых образцов составила от 37.4 до 64.2 мас.%. Изменение потери массы в серии экспериментов напрямую зависит от времени плазменной обработки исходного сырья (ash00) и коррелирует со значениями, полученными по результатам элементного анализа (таблица): чем больше продолжительность обработки образца плазмой, тем больше эродирует анод, и тем больше эродированного графита находится в продукте, соответственно, тем выше потеря массы при проведении термического анализа. По данным ДТГ (рисунок 5.27 б) видно, что процесс окисления исходного образца характеризуется мономодальным пиком в области температур 405-830 °С. Для обработанных

углеродной плазмой образцов прослеживается расширение характерных пиков с образованием дополнительных плеч в высокотемпературной области процесса (свыше 800 °С). При этом для образца ash20 наблюдается бимодальное распределение ДТГ-кривой. Процесс окисления данного образца характеризуется максимальной скоростью реакции $w_{\max}$, которая составляет 0,27 мас.%/мин (таблица 5.4). Для других образцов среднее значение данного параметра составило 0,21 мас.%/мин. Положение экзотермических максимумов на ДСК-кривых (рис. 5.27в), практически совпадает со значениями $T_{\max}$, соответствующими максимальной скорости реакции окисления. Наблюдаемые экзотермические эффекты связаны с выделением теплоты в процессе окисления углерода (сажи, графита в составе синтезированных и исходного материала). После плазменной обработки образца ash00 наблюдается увеличение вычисленного значения подынтегральной площади ДСК-кривых, наибольшее значение которой соответствует образцу ash20, что объясняется большим содержанием графита в образце.

Таблица 5.4 – Параметры процесса окисления исследуемых образцов

Параметр	ash00	ash05	ash07	ash12	ash20
Начальная температура активного окисления T_i , °С	493	568	578	597	600
Конечная температура активного окисления T_f , °С	760	883	889	892	900
Максимальная скорость реакция окисления $w_{\max}$, мас.%/мин	0,20	0,22	0,16	0,22	0,27
Температура при максимальной скорости реакции окисления $T_{\max}$, °С	674	676	723	705	719
Время достижения максимальной скорости реакции окисления $T_{\max}$, мин	24,4	25,6	25,3	24	21,4
Время прогрева образца до начала процесса активного окисления T_e , мин	46,8	54,3	55,3	57,2	57,5
Общее время процесса активного окисления T_f , мин	26,7	31,5	31,1	29,5	30,0
Подынтегральная площадь ДСК-кривых	6346	9799	9648	8886	15894

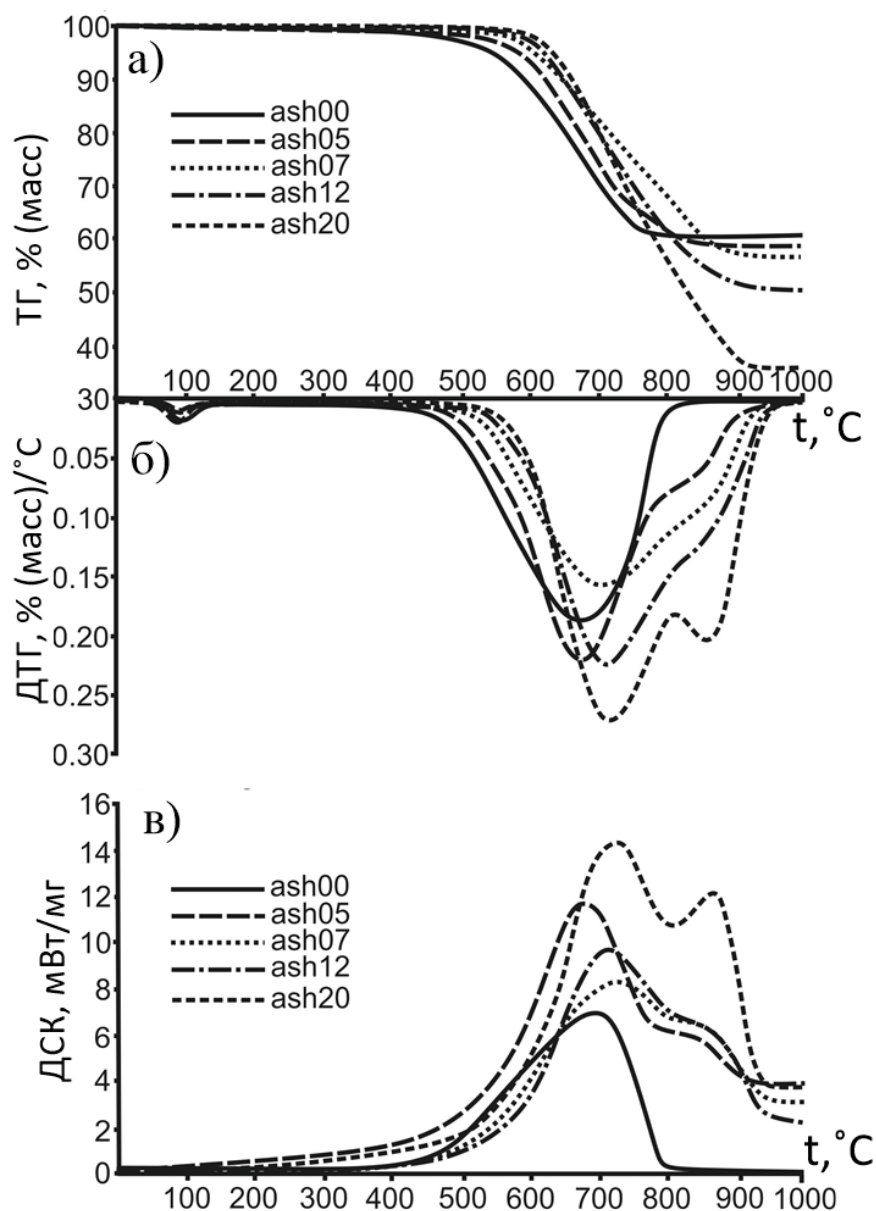


Рисунок 5.27 – ТГ, ДТГ и ДСК-кривые для процесса окисления исследуемых образцов (ash00, ash05, ash07, ash12, ash20) в воздушной среде при скорости нагрева 10 °C/мин.

По результатам дифференциального термического анализа была выбрана температура отжига полученных материалов в атмосферной печи в целях очистки продуктов синтеза от несвязанного углерода со структурой графита. При температуре 750 °C в течение 90 минут производился отжиг полученных образцов ash05-ash20 и исходного материала ash00; результаты рентгеновской дифрактометрии полученных в результате ходе отжига материалов представлена на рис.5.28. На дифрактограмме исходного материала после отжига (ash00_750)

отсутствует аморфное гало, что говорит о сгорании аморфного углерода в атмосферной печи.

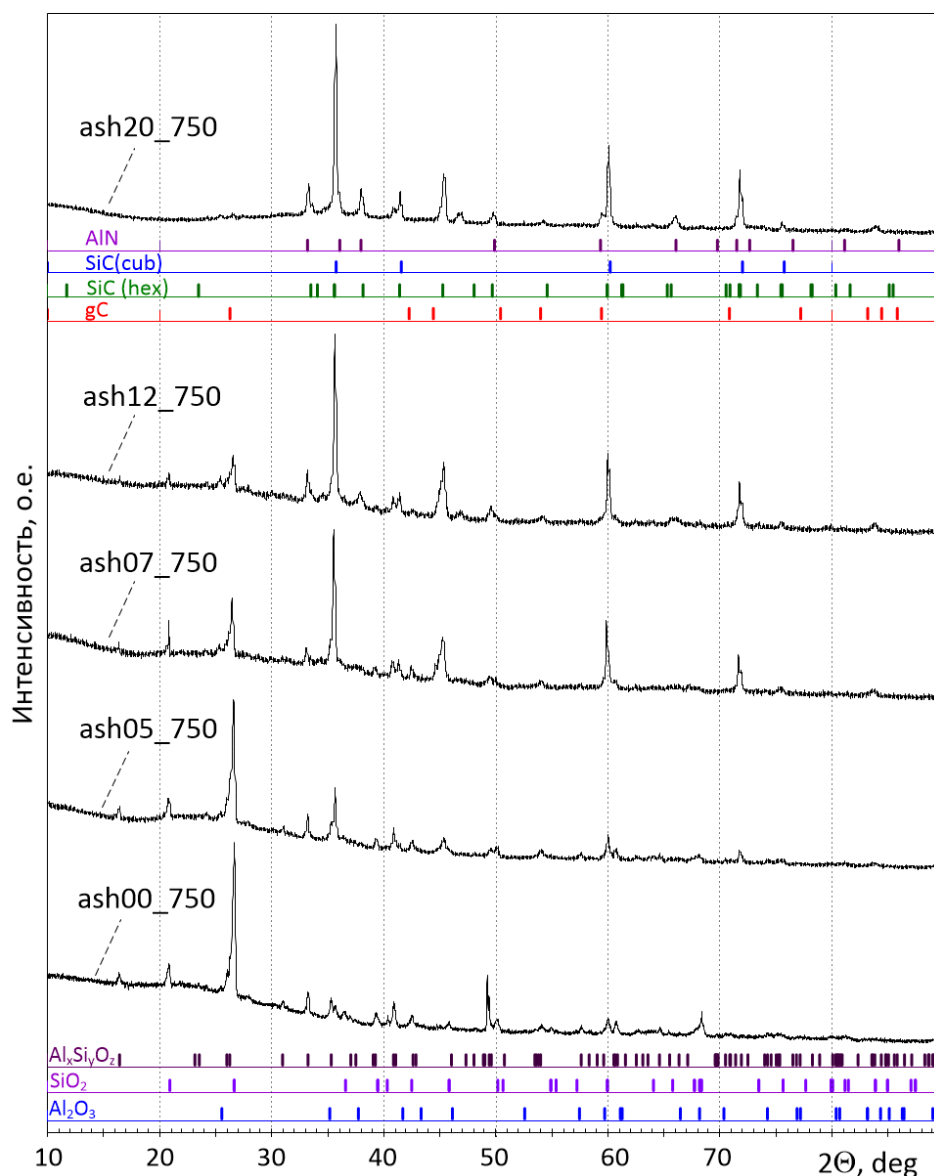


Рисунок 5.28 - Типичные рентгеновские дифрактограммы отожженных при 750 °С материалов: исходного ash00_750; обработанных плазмой дугового разряда постоянного тока при 5 сек, 7 сек, 12 сек, 20 сек: ash05_750, ash07_750, ash12_750, ash20_750.

На дифрактограммах порошковых материалов, полученных при средней и низкой уровнях подведенной энергии (обработке плазмой в течение 5 сек, 7 сек, 12 сек: ash05_750, ash07_750, ash12_750) можно увидеть максимумы как соответствующие компонентам исходного материала (оксид кремния, оксид алюминия, муллит), так и синтезированных фаз (карбидов кремния, нитрида

алюминия). На дифрактограмме материала, полученного при наибольшей энергии процесса из рассматриваемых (полученного при длительности процесса 20 секунд – ash20_750) видно, что в составе отожжённого продукта отсутствуют фазы оксидов кремния, оксидов алюминия, муллита; при этом в продукте доминируют синтезированные фазы карбида кремния (кубическая и гексагональная), нитрида алюминия (гексагональная). Также на всех дифрактограммах идентифицируются низкоинтенсивные следы не идентифицированных фаз, что является следствием наличия в продукте синтеза множества химических элементов, что затрудняет выделить все кристаллические фазы продуктов. Этим низкоинтенсивным следам могут соответствовать образовавшиеся в ходе отжига или не переработанные в дуговом разряде оксиды металлов и неметаллов, входящие в состав используемых материалов.

Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исходной золы (ash_00) представлены на рис. 5.29. (а, б, в, ж). Анализ морфологии частиц исходной золы (ash_00) показал наличие сферических частиц, в том числе циносфер, а также ряд объектов неправильной формы. Объекты сферической формы имеют размеры от единиц до десятков микрометров. Такая морфология частиц является типичной для золы [406, 429]. Судя по типичному энергодисперсионному спектру образца ash_00 (рис. 5.29в) в его составе идентифицируется углерод, кислород, алюминий, кремний, калий, кальций, титан, железо, марганец, и некоторые другие элементы с близким к нулю содержанием. Известно, что зола является сильно неоднородным материалом, состав которой значительно отличается от места происхождения угля, при сгорании которого она образуется, значительной неоднородностью каждой исследуемой пробы. Тем не менее, можно выделить типичный качественный состав золы. Обычно основными ее химическими компонентами являются кислород, алюминий, кремний; кроме этих элементов, как правило, могут присутствовать в количестве долей или единиц процентов углерод, натрий, фосфор, сера, калий, кальций, титан, железо и другие элементы [410, 420]. Таким образом сведения о химическом составе используемой золы, определенный по данным энергодисперсионного анализа, согласуются с

литературными. Анализ результатов серии измерений химического состава образца ash_00 показан на рисунке 5.29 ж, где представлены гистограммы распределения химического состава пробы в виде усредненных данных по итогам серии измерений и в виде максимального значения в серии измерений. Видно, что основными элементами образца ash_00 являются кислород, кремний, алюминий, железо, которые в среднем составляют до 90 % (масс) образца. Следует отметить, что основным элементом в образце является кислород со средним содержанием до ~43 % (масс) и локальным концентрационным максимумом до 50 % (масс), что говорит о равномерности распределения кислорода в образце и частичках, из которых он состоит; этот результат следует считать нормальным, т.к. зола преимущественно состоит из оксидов металлов и неметаллов. В пробе присутствует углерод, являющийся остатками угля или добавляемого в состав исходных реагентов аморфного углерода. Также в пробе идентифицируются локальные участки, содержащие железо и кальций.

В продукте синтеза, который судя по данным рентгеновской дифрактометрии, полностью изменил фазовый состав в процессе обработки золы в плазме и затем очищенном в атмосферной печи (ash_20_750) практически полностью исчезают частицы сферической формы (рис 5.29 г, д). Продукт преимущественно состоит из скоплений микроразмерных частиц, в некоторых из которых просматриваются признаки правильных форм. Это может быть свидетельством роста кристаллов в процессе обработки исходной золы плазмой дугового разряда под действием достигаемых высоких температур. Химический состав образца, обработанного плазмой дугового разряда постоянного тока при наибольшей длительности и затем отожженного на воздухе при 750 °C (ash_20_750) качественно не отличается от исходной золы (ash_00), в обоих материалах содержатся одни и те же химические элементы. При этом количественный состав изменился кардинально. Интегральное содержание углерода возросло до ~20 % (масс), а концентрационный максимум углерода в серии экспериментов возрос до ~42 % (масс). С учетом данных рентгеновской дифрактометрии, где в образце ash_20_750 не содержится графит и

графитоподобные фазы, можно считать, что углерод в образце ash_20_750 находится в связи с другими элементами, в частности, с кремнием.

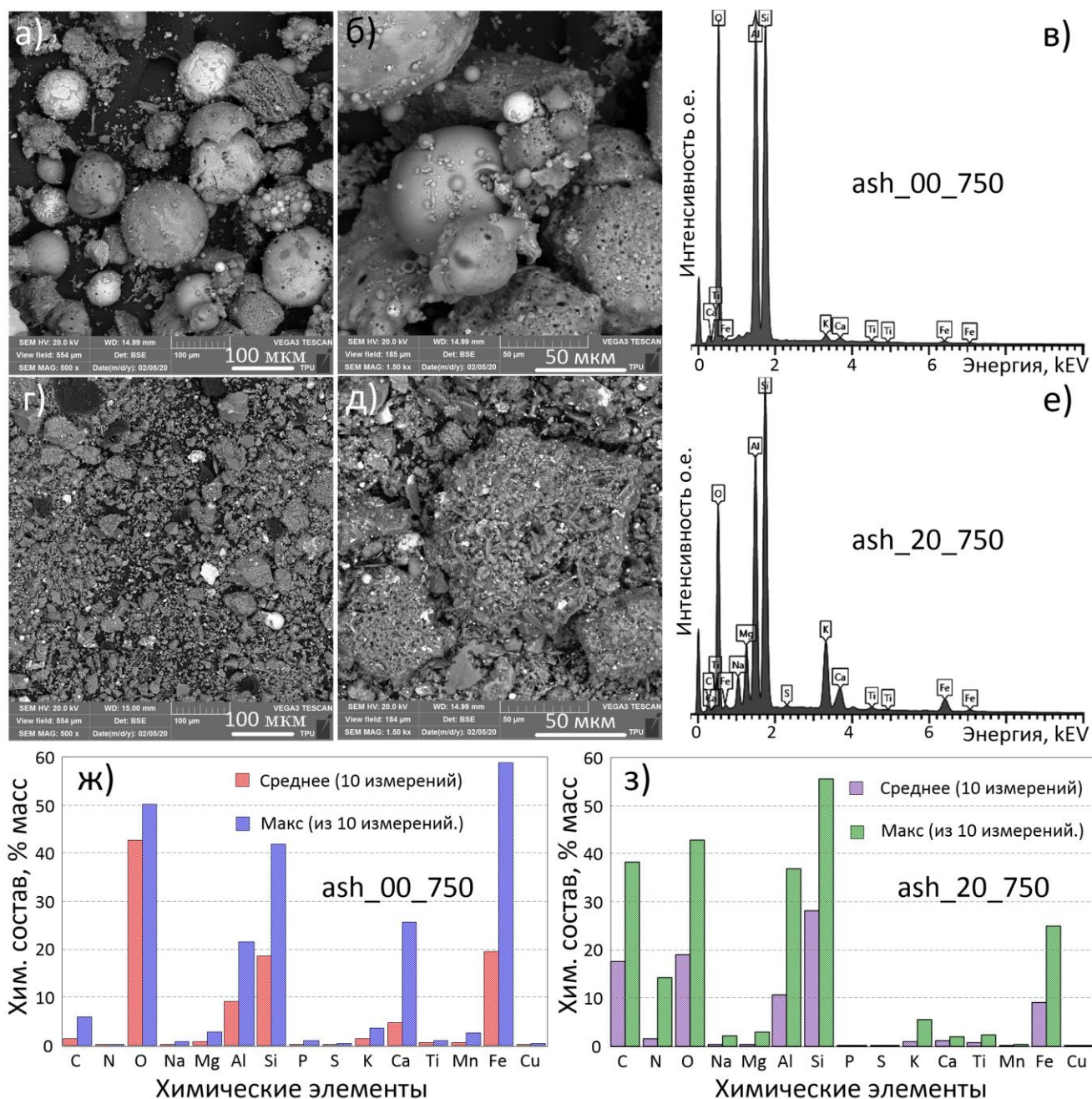


Рисунок 5.29 - Типичные результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исходной золы ash_00 (а, б, в, ж) и порошкового материала, полученного при энергии разряда 105 кДж (продолжительность обработки 20 секунд) и озаленного (очищенного) в печи при 750 °C ash_20_750 (г, д, е, з).

Содержание азота в образце составляет до ~1,9 % (масс) интегрально и до ~15,8 % (масс) в локальных областях. Это подтверждает данные о том, что согласно

результатам рентгеновской дифрактометрии в продукте может присутствовать нитрид алюминия. Доля кислорода интегрально в образце снизилась до ~21 % (масс), при этом локально содержание кислорода составляет до ~47 % (масс). Этот результат свидетельствует о том, что часть оксидов металлов и неметаллов могли сохраниться в образце в результате обработки золы электродуговой плазмой или же образоваться в процессе отжига образцов на воздухе при температуре 750 °C в ходе очистки образцов от несвязанного углерода. В образце содержится до 41 % (масс) алюминия и до 61 % (масс) кремния в локальных областях, при интегральном содержании данных элементов до 12 % (масс) алюминия и до 31 % (масс) кремния), что свидетельствует о сильной неоднородности материала. Таким образом, в целом данные растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии.

Накопленный в серии из 6 экспериментов материал, соответствующий составу и структуре образцу, маркированному как ash_20_750, спекался методом искрового плазменного спекания. Использовалась графитовая пресс форма с диаметром 12.7 мм, в которую загружался порошок, идентичный образцу ash_20_750. Спекание проводилось (как отмечено выше) при 1800 °C в течение 5 минут при давлении 60 МПа. В результате спекания формируется керамика с плотностью ~3,06 г/см³. Эволюция фазового состава от исходной золы (ash_00) до спеченного керамического материала представлена на рисунке 5.30. в виде рентгеновских дифрактограмм материалов, имеющих на 3 ступенях реализуемого процесса переработки отходов. По данным рентгеновской дифрактометрии, как и ожидалось, в образце, полученном при воздействии на смесь золы и сажи углеродной электродуговой плазмы в течение 20 секунд, идентифицируются фазы gC (графит), SiC (кубический карбид кремния), SiC (гексагональный карбид кремния), AlN (гексагональный нитрид алюминия). В очищенном от графита и спеченном методом SPS керамическом образце можно также идентифицировать эти же фазы. Но соотношение фаз кардинально изменилось: основной фазой однозначно является кубический карбид кремния,

видны также максимумы, соответствующие гексагональной фазе карбида кремния и гексагональной фазе нитрида алюминия. Фазе графита может соответствовать один след на $\sim 26,6$ град. Наличие в материале следов графита может быть следствием неполной очистки в ходе отжига материала в атмосферной печи, а также в результате контакта с графитовой пресс-формой и пуансонами в ходе спекания; кроме того, этот же след может принадлежать незначительной доле остатка непрореагировавшего оксида кремния.

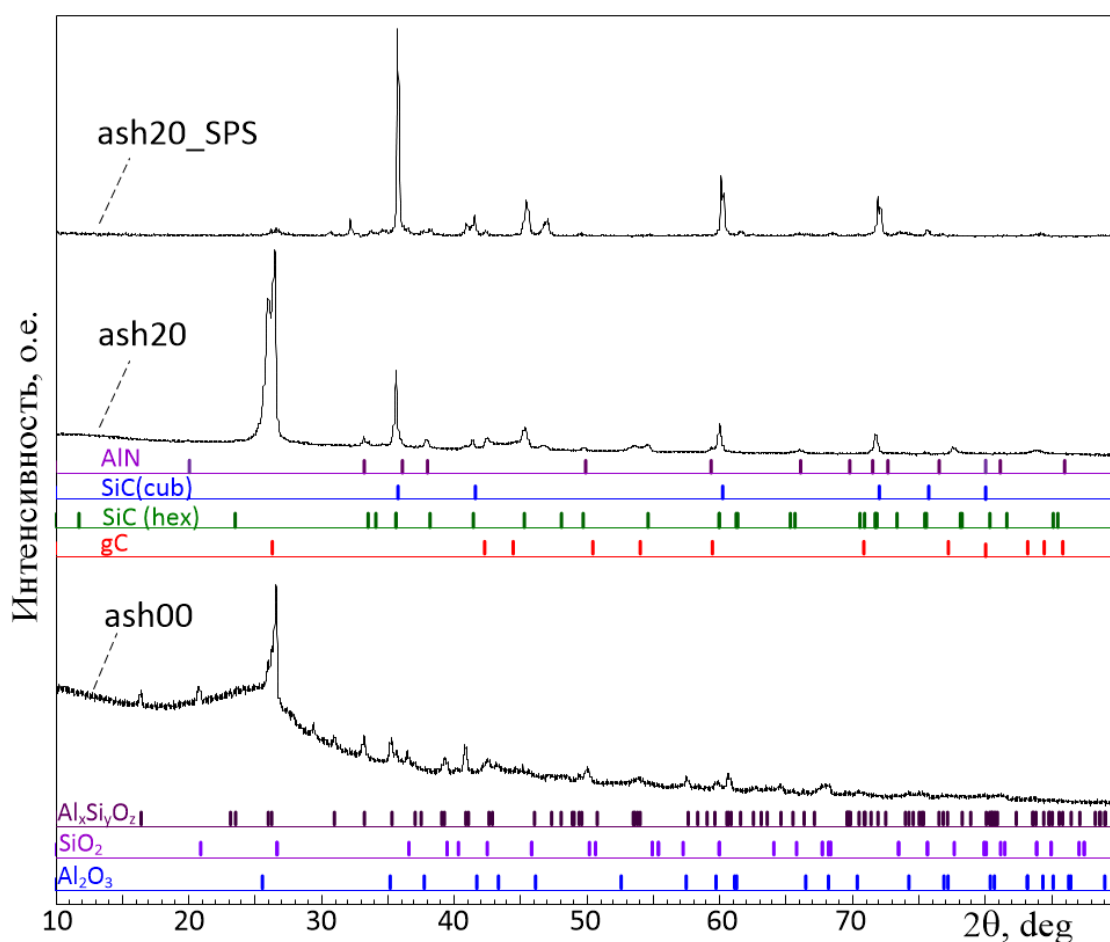


Рисунок 5.30 - Картины рентгеновской дифракции: исходного материала (ash00), обработанного плазмой дугового разряда постоянного тока (ash20), очищенного от графита и затем спеченного методом SPS керамического материала (ash20_SPS).

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 5.31) исходная зола, как отмечалось выше, характеризуется типичной морфологией частиц: доминируют сферические объекты, вероятно полые и сплошные со средними размерами от ~ 1 мкм до ~ 25 - 30 мкм. В шлифе спеченного керамического образца не идентифицируются сферические объекты, просматриваются кристаллы с

правильной формой и признаками огранки с размерами до ~25-30 мкм; также присутствуют белые на снимке, соответственно, вероятно содержащие металлы, включения неправильной формы с размерами до ~10 мкм. Также можно увидеть поры (черного цвета на снимке) с размерами до нескольких мкм. Очевидно, что морфология частиц материала в ходе обработки плазмой дугового разряда с последующей очисткой от несвязанного углерода и последующим спеканием методом SPS, - полностью изменилась. Также можно проследить и значительную эволюцию химического состава материалов. В составе образца исходной золы (определенном в серии измерений и усредненном) основным элементом является кислород с содержанием более 40 % (масс), а также в исходном материале содержится до 43-45 % масс суммарно кремния и алюминия; при этом содержание углерода и азота стремится к нулю; видно наличие в количестве нескольких процентов типичных для золы элементов: Na, Mg, K, Ca, Ti, Fe и других элементов содержанием значительно менее 1 % (масс). Химический состав спеченной керамики кардинально отличается от состава исходной золы: более 20 % (масс) образца составляет углерод, практически вдвое (до 22 % (масс)) снизилось содержание кислорода, в заметных количествах (несколько процентов масс) идентифицируется азот. Эти результаты качественно согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии и данными энергодисперсионного анализа, проведенных ранее на других образцах. Различия в количественном составе можно объяснить как возможной погрешностью измерений метода энергодисперсионного анализа, так и значительной неоднородностью золошлаковых отходов и продуктов синтеза, которым характерны включения с локальным высоким содержанием некоторых химических элементов (железо, титан и др.).

Измерения микротвердости также подтверждают представленные выше результаты о возможности получения материала на основе карбида кремния из золошлаковых отходов в электродуговой плазме безвакуумным методом. Согласно серии измерений, среднее значение микротвердости составляет 15,8 ГПа, а максимальное зафиксированное значение составило 19,9 ГПа. Такого уровня

твердость характерна для материалов на основе карбидов кремния с добавками гексагонального нитрида алюминия [430].

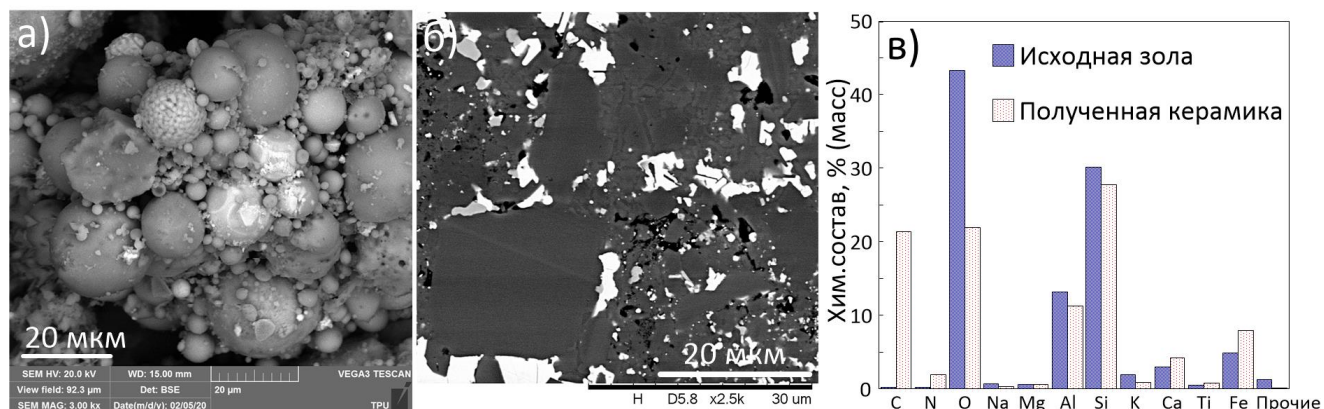


Рисунок 5.31 - Результаты растровой электронной микроскопии: а) исходной золы; б) спеченной керамики; в) усредненные данные (не менее чем по 10 измерениям) энергодисперсионного анализа химического состава исходной золы в сравнении с составом полученной керамики.

5.3. Выводы о возможности применения разработанных метода и оборудования в качестве физических основ технологии получения материалов на основе карбида кремния

Разработанный метод позволяет реализовать синтез карбида кремния с использованием различного исходного сырья. В ходе исследований удалось реализовать синтез множество различных морфологических типов микронных и наноразмерных кристаллов: нанопроволок, углеродных волокон, покрытых частицами карбида кремния, биоморфных и других структур. Установлены регулируемые параметры процесса синтеза (сила тока разрядного контура, время обработки), обеспечивающие процессы синтеза. Реализован метод очистки продукта синтеза от несвязанного углерода, заключающийся в нагреве продуктов синтеза в атмосферной печи до температуры, достаточной для окисления фазы графита.

Изложенные научно-технические 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 [431-432], древесного угля, полученного из опилок, являющихся отходами лесоперерабатывающего предприятия [433, 434]. 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. Также следует отметить, что полученные результаты используются при проведении исследований в области получения карбида кремния как в процессе переработки и других видов отходов, таких как несортированное битое стекло различного происхождения [435], так и с использованием комерческого исходного сырья [438]. Разработанный подход используется для переработки изношенных автомобильных покрышек [439]. Созданные электродуговые реакторы используются для синтеза боридов металлов, в частности, доказана возможность получения пентаборида вольфрама с использованием изложенного в работе подхода [440]. 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, возможности их применения для переработки отдельных видов отходов различного происхождения.

Основные результаты пятой главы изложены в российских и зарубежных научных журналах [431-438].

Основные выводы

1. Разработан подход к плазменной электродуговой обработке сырья различного химического состава и происхождения (в том числе отходов), отличающийся от известных реализаций 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. Совокупность представленных данных свидетельствует о возможности формирования автономной газовой среды, состоящей из газов CO и CO₂ при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде с использованием графитовых электродов, 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 – высокоэнтروпийного (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 (15,8-19,9 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.

Заключение

В соответствии с целью и задачами настоящей работы был проведен комплекс экспериментальных работ, посвященных созданию научно-технических основ электродугового метода синтеза порошков на основе карбидов металлов и неметаллов. Особенностью разработанного метода является его реализации при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде при достижении условий самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха генерирующимися в реакционной зоне газами CO и CO₂. Такой подход позволил отказаться от вакуумного и газового оборудования в составе плазменного реактора, что существенно упрощает как электродуговую методику синтеза карбидов металлов и неметаллов, так и устройства для ее реализации.

В ходе проведения работ определены условия достижения эффекта самоэкранирования реакционного объема; исследованы параметры процесса горения дугового разряда на фазовый состав получаемых в ходе плазменной обработки различного сырья материалов на основе карбидов металлов и неметаллов, определена морфология полученных частиц, оценены некоторые свойства полученных материалов.

В результате проведенного исследования удалось определить параметры процесса синтеза и реализовать новые методологические и технические решения, которые позволили реализовать синтез карбидов кремния, титана, циркония, ниобия, молибдена, гафния, тантала, вольфрама, а также твердого раствора однофазного высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC₅ в процессе горения дугового разряда в открытой воздушной среде без применения специального вакуумного и газового оборудования. Кроме того, показана возможность получения карбидов металлов и неметаллов с вовлечением в технологический цикл в качестве исходного сырья отходов различного происхождения, в частности, золы природного угля, отходов лесопиления, а также низкосортных исходных реагентов, в частности, вольфрамового рудного концентрата.

Таким образом 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.

Автор выражает признательность и благодарность научному консультанту доктору физико-математических наук, профессору Мамонтову Геннадию Яковлевичу, а также коллективу научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0» Томского политехнического университета, Центру коллективного пользования научным оборудованием Томского политехнического университета за оказанную помощь, рекомендации, допуск к дорогостоящему аналитическому оборудованию.

Автор благодарит за финансовую поддержку отдельных элементов работы в различные годы 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, Программу Государственного задания ВУЗам (проекты № FSWW-2020-0022, № FZES-2021-0008 (075-03-2021-138/3), № 075-00268-20-02 (0718-2020-0040)).

Список используемых источников

- [1] Reed T. B. Arc techniques materials research // Mat. Res. Bull. –1967. – V. 2. – P.349 – 367. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90018-9).
- [2] William A. F. Metal carbides. – Ames Laboratory, Iowa State University of Science and Technology, 1963. – P.153 – 247.
- [3] Adachi G.Y., Imanaka N., Fuzhong Zh. Rare earth carbides: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Amsterdam: Elsevier Science B.V, 1991. – V. 15. – P.61 – 189.
- [4] Anders A. Unfiltered and Filtered Cathodic Arc: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition), 2010. – V. 10. – P.466 – 531.
- [5] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №5. – С. 515 – 544.
- [6] Михайлов Б.И. Электродуговые плазмохимические реакторы отдельного, совмещенного и отдельно-совмещенного типов // Теплофизика и аэромеханика. – 2010. – Т. 17. – №3. – С. 425 – 440.
- [7] Цветков Ю.В., Самохин А.В. Плазменная нанопорошковая металлургия // Автоматическая сварка. – 2008. – С. 171-175.
- [8] Ремпель А.А. Нанотехнологии свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С.474 – 500.
- [9] Hei L.F., Liu J., Li C.M., Song J.H., Tang W.Z., Lu F.X. Fabrication and characterizations of large homoepitaxial single crystal diamond grown by DC arc plasma jet CVD // Diamond & Related Materials. – 2012. – V. 30. – P.77–84.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2012.10.002>
- [10] Lindfors P. A., Mularie W. M. Cathodic arc deposition technology // Surface and Coatings Technology. – 1986. – V.29. – P. 275 – 290. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(86\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(86)90001-0)
- [11] Mandilas Ch., Daskalos E., Karagiannakis G., Konstandopoulos A. G. Synthesis of aluminium nanoparticles by arc plasma spray under atmospheric pressure // Materials

- Science and Engineering B. – 2013. – V. 178. – P. 22 – 30.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.10.004>
- [12] Choi S.I., Nam J.S., Lee C.M., Choi S.S., Kim J.I., Park J.M., Hong S.H. High purity synthesis of carbon nanotubes by methane decomposition using an arc-jet plasma // *Current Applied Physics*. – 2006. – V. 6. – P. 224 – 229.
<https://doi.org/10.1016/j.ca> – P.2005.07.045
- [13] Tay B.K., Zhao Z.W., Chua D.H.C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2006. – V. 52. – P. 1 – 48. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.04.003>
- [14] Lu F.X., Zhong G.F., Sun J.G., Fu Y.L., Tang W.Z., Wang J.J., Li G.H., Zang J.M., Pan C.H., Tang C.X., Lo T.L., Zhang Y.G. A new type of DC arc plasma torch for low cost large area diamond deposition // *Diamond and Related Materials*. – 1998. – V.7. – P.737 – 741. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00180-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00180-5)
- [15] Su Y., Zhang Y. Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma // *Carbon*. – 2015. – V. 83. – P.90 – 99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.023>
- [16] Gang X., Shen-li J., Zong-qian S. The production of carbon nano-materials by arc discharge under water or liquid nitrogen // *New Carbon Materials*. – 2007. – V. 22(4). – P. 337 – 341. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(08\)60005-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(08)60005-0)
- [17] Kim T.-H., Seon H., Park D.-W. Synthesis of CeO₂ nanocrystalline powders using DC non-transferred thermal plasma at atmospheric pressure // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – V. 27. – P. 2012 – 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.07.008>
- [18] Sun R.-M., Yao Y.-Q., Wang A., Fang K., Zhang L., Feng J. One-step pyrolysis synthesis of nitrogen, manganese-codoped porous carbon encapsulated cobalt-iron nanoparticles with superior catalytic activity for oxygen reduction reaction // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 592. – P. 405–415.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.071>10021-9797
- [19] Wang Y., Dai L., Fan L., Duan D., Liu Y., Ruan R., Yu Z., Liu Y., Jiang L. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire for bio-

- oil production // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – V. 123. – P. 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.jaa> – P.2016.11.025
- [20] Sun D.L., Wang F., Hong R.Y., Xie C.R. Preparation of carbon black via arc discharge plasma enhanced by thermal pyrolysis // *Diamond & Related Materials*. – 2016. – V. 61. – P. 21 – 31. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.004>
- [21] Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – С. 3-26.
- [22] Gadkari S., Fidalgo B., Gu S. Numerical investigation of microwave-assisted pyrolysis of lignin // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – V. 156. – P. 473 – 484. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.012>
- [23] Wang Zh., He Zh., Zhao Z., Yi S., Mu J. Influence of ultrasound-assisted extraction on the pyrolysis characteristics and kinetic parameters of eucalyptus // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – V. 37. – P. 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.028>
- [24] Denayer J., Bister G., Simonis P., Colson P., Maho A., Aubry P., Vertruyen B., Henrist C., Lardot V., Cambier F., Cloots R. Surfactant-assisted ultrasonic spray pyrolysis of nickel oxide and lithium-doped nickel oxide thin films, toward electrochromic applications // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 321. – P. 61– 69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.128>
- [25] Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. XLVIII (5). – С. 12-20.
- [26] Annu A., Bhattacharya B., K. S. Pramod, Shukla P.K., Rhee H. Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V.691. – P. 970-982. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.246>
- [27] Montigaut H., Tanguy B., Demazeau G., Alves I., Courjault S. C₃N₄: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C₃N₄ graphitic form // *Journal of materials science*. – 2000. – №35. – P. 2547 – 2552. <https://doi.org/10.1023%2FA%3A1004798509417>
- [28] Ma H. A., Jia X. P., Chen L. X., Zhu P.W., Guo W.L., Guo X. B., Wang Y. D., Li S.Q., Zou G.T., Zhang G., Bex P. High-pressure pyrolysis of C₃N₆H₆: a route to

- preparing bulk C₃N₄ // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – №14. – P.11269 – 11273.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/466>
- [29] Yang S., Feng X., Wang X., Mullen K. Graphene-Based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions // *Angewandte Chemie.* – 2011. – V. 50. – P.5339-5343. <https://doi.org/10.1002/anie.201100170>
- [30] Li J., Dai J., Liu G., Zhang H., Gao Z., Fu J., He Y., Huang Y. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review // *Biomass and Bioenergy.* – 2016. – V. 94. – P. 228 – 244. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.010>
- [31] Miandad R., Barakat M.A., Aburiazaiza A. S., Rehan M., Nizami A.S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review // *Process Safety and Environment Protection.* – 2016. – V. 102. – P. 822 – 838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>
- [32] Dayana S., Sharuddin A., Abnisa F., Mohd W., Daud W., Kheireddine M. A.A review on pyrolysis of plastic wastes // *Energy Conversion and Management.* – 2016. – V. 115. – P. 308 – 326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- [33] Papari S., Hawboldt K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2015. – V. 52. – P. 1580 – 1595. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.191>
- [34] Amorim B.F., Morales M.A., Bohn F., Carriço A.S., de Medeiros S.N., Dantas A.L. Synthesis of stoichiometric Ca₂Fe₂O₅ nanoparticles by high-energy ball milling and thermal annealing // *Physica B.* – 2016. – V. 488. – P. 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.01.029>
- [35] Chen D., Ai S., Liang Z., Wei F. Preparation and photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles by microwave-assisted ball milling // *Ceramics International.* – 2016. – V. 42. – P. 3692 – 3696. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.123>
- [36] Ogino Y., Yamasaki T., Miki M., Atsumi N., Yoshioka K. Synthesis of TiN and (Ti, Al) N powders by mechanical alloying in nitrogen gas // *Pergamon Press.* – 1993. – V. 28. – P. 967 – 971. <https://doi.org/10.2497/jjspm.50.811>
- [37] Janot R., Guerard D. Ball-milling in liquid media Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries // *Progress in Materials Science.* – 2005. – V. 50. – P. 1 – 92. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00050-1)

- [38] Alcala M. D., Sanchez-Lopez J.C., Real C., Fernandez A., Matterazzi P. Mechano-synthesis of carbon nitride compounds // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – V.10. №11. – P. 1995 – 2001. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00467-8](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00467-8)
- [39] Feng L., Lee S., Kim H. Effects of high-energy ball milling and reactive spark plasma sintering on the densification of HfC-SiC composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – P. 1891 – 1898. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.036>
- [40] Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Суцев В.Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. №4. – С. 596-600.
- [41] Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // *Успехи химии*. – 2007. – № 76. – С. 339 <http://dx.doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643>
- [42] Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. №4. – С. 581 – 584.
- [43] Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // *Физика горения и взрыва*. – 1989. – №3. – С. 117 – 126.
- [44] Возняковский А.П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. № 4. – С. 629-632.
- [45] Витязь П.А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. №4. – С. 591– 595.
- [46] Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Singanahally A., Reddy T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – V. 26. – P. 954 – 976. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.03.013>
- [47] Moore J. J., Feng H. J. Combustion synthesis of advanced materials: PART I. Reaction parameters // *Progress in Materials Science*. – 1995. – V. 39. – P. 243-273. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00011-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00011-5)

- [48] Moore J.J., Feng H. J. Combustion synthesis of advanced materials: PART II. Classification, application and modeling // *Progress in Materials Science*. – 1995. – V. 39. – P. 275 – 316. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00012-3](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00012-3)
- [49] Fu L., Yang J., Liu W. Combustion synthesis of bulk nanocrystalline iron alloys // *Progress in Natural Science Materials International*. – 2016. – V. 26. – P. 13-23. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.01.011>
- [50] Huczko A., Bystrzejewski M., Lange H., Fabianowska A., Cudziło S., Panas A., Szala M. Combustion Synthesis as a Novel Method for Production of 1-D SiC Nanostructures // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 105. – P. 16244 – 16251. <https://doi.org/10.1021/jp050837m>
- [51] Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V. 39. – P. 90 – 102. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.002>
- [52] Bystrzejewski M., Rummeli M.H., Gemming T., Lange H., Huczko A. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles // *New Carbon Materials*. – 2010. – V. 25. – P. 1-8. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(09\)60011-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(09)60011-1)
- [53] Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes // *Diamond & Related Materials*. – 2011. – V. 20. – P. 1287-1301. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.005>
- [54] Asmann M., Heberlein J., Pfender E. A review of diamond CVD utilizing halogenated precursors // *Diamond & Related Materials*. – 1999. – V.8. – P. 1-16. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00365-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00365-3)
- [55] Ripalda J. M., Garcia de Abajo F. J., Montero I., Galan L., Van Hove M.A. Photoelectron diffraction at the surface of amorphous carbon nitride // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77. №21. – P.3394 – 3396. <https://doi.org/10.1063/1.1328093>
- [56] Merkinis S., Gudaitis R., Kopustinkas V., Tamulevicius S., Slapikas K. Piezoresistive, optical and electrical properties of diamond like carbon and carbon nitride films // *Diamond & Related Materials*. – 2010. – №19. – P. 1249-1253. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.008>

- [57] Wang En-Ge. A new Development in Covalently Bonded Carbon Nitride and Related Materials // *Advanced Materials*. – 1999. – V.11 (13). – P.1129-1133. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199909\)11:13<1129::AIDADMA1129>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199909)11:13<1129::AIDADMA1129>3.0.CO;2-9)
- [58] Khatib S. J., Oyama S. T. Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD) // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – V. 111. – P. 20 – 42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53728-7.00002-1>
- [59] Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Кузнецов Ф.А. Физико-химические свойства нанокристаллических пленок карбонитрида кремния // *Журнал структурной химии*. – 2004. – Т. 45. – С. 66 – 71.
- [60] Jiirgensen H. CVD engineering for multilayer multicomponent materials: optoelectronics // *Materials Chemistry and Physics*. – 1995. – V. 41. – P. 79–86. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01528-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01528-0)
- [61] Zhang Z., Li Y., Xie S. , Yang G. Polycrystalline β - C₃N₄ Thin Films Deposited on Single-Crystal KCl (100) Using rf Sputtering // *Chin Phis. Lett.* – 1996. – V.13. №1. – P.69 – 72. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/13/1/019>
- [62] Wasche R., Hartelt M., Springborn U., Bewilogua K., Keunecke M. Wear of carbon nitride coatings under oscillating sliding conditions // *Wear*. – 2010. – №269. – P.816 – 825. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.010>
- [63] Merche D., Vandencastele N., Reniers F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 4219 – 4236. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.01.026>
- [64] Tekmen C., Tsunekawa Y., Okumiya M. In-situ TiB₂ and Al₂O₃ formation by DC plasma spraying // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 4170-4175. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.012>
- [65] Lee C.M., Choi S.I., Choi S.S., Hong S.H. Synthesis of boron nitride nanotubes by arc-jet plasma // *Current Applied Physics*. – 2006. – V.6. – P. 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.012>
- [66] Gomez E., Amutha Rani D., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review // *Journal of*

- Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – P. 614 – 626.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.017>
- [67] Mohsenian S., Esmaili M. S., Shokri B., Ghorbanalilu M. Physical characteristics of twin DC thermal plasma torch applied to polymer waste treatment // Journal of Electrostatics. – 2015. – V. 76. – P. 231 – 237.
<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2015.06.004>
- [68] Transforming waste into carbon-based nanomaterials / Deng J., You Y., Sahajwalla V., Joshi R. K. // Carbon. – 2016. – V. 96. – P. 105-115.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.033>
- [69] Дерибас А.А., Исаков В.П., Крейчман Б.М., Таран В.С., Филимоненко В.Н. Нанесение твердосплавных покрытий электрическим взрывом проводников // Физика горения и взрыва. – 1982. – №2. – С. 110-116.
- [70] Кускова Н.И., Рудь А.Д., Бакларь В.Ю., Иващук Л.И. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. №9. – С. 57 – 62.
- [71] Лебедев С. В., Савватимсмей А. И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 144. №2. – С. 215-250.
- [72] Суркаев А.Л., Усачев В.И., Кумыш М.М. Исследование миллисекундного электрического взрыва металлических проводников // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. №23. – С. 97 – 104.
- [73] Kotov Y. A., Samatov O.M. Production of nanometer-sized ain powders by the exploding wire method // NanoSauctured Materials. – 1999. – V. 12. – P. 119 – 122.
[https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00078-1)
- [74] Sahai A., Goswami N., Kaushik S.D., Tripathi S. Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization // Applied Surface Science. – 2016. – V. 390. – P. 974 – 938.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.005>

- [75] Sasaki T., Yano Y., Nakajima M., Kawamura T., Horioka K. Evaluation of copper conductivity in warm dense state using exploding wire in water // Progress in Nuclear Energy. – 2008. – V. 50. – P. 611 – 615.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2007.11.048>
- [76] Ткаченко С.И., Гасилов В.А., Круковский А.Ю., Ольховская О.Г., Цыгвинцев И.П. Вычислительная модель и результаты численного анализа электровзрыва тонких алюминиевых проводников // MATHEMATICA MONTISNIGRI. – 2013. – V. XXVIII. – P. 39-61.
- [77] Волков Н.Б., Искольдский А.М. Об аналогии между начальными стадиями зарождения турбулентности и электрического взрыва проводников // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т. 51. №11. – С. 560 – 562.
- [78] Ложкомоев А.С., Глазкова Е.А., Казанцев С.О., Горбиков И.А., Бакина О.В., Сваровская Н.В., Миллер А.А., Лернер М.И., Псахье С.Г. Формирование микро/наноструктурных полых сфер $AlOON$ из наночастиц алюминия // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. №11-12. – С. 20-24.
- [79] Комаров В.Ф., Комарова М.В., Ворожцов А.Б., Лернер М.И., Тильзо М.В. Электровзрывной наноразмерный алюминий в составах высокоэнергетических материалов // ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК. – 2013. № 3. – С. 82 – 86.
- [80] Шаманский В.В. Химические реакции в продуктах электровзрыва Al и Cu в активных газах и свойства получаемых нанодисперсных порошков. – ТГУ, Томск, 2004. – С. 22.
- [81] Назаренко О.Б. Особенности формирования продуктов электрического взрыва проводников в конденсированных средах. – ТПУ, Томск, 1996. – С.19.
- [82] Лебедев С.В. Возможность использования «электрического взрыва» проволок для исследования металлов при высоких температурах // ТВТ. 1968. – Т. 6. №1. – С. 157 – 159.
- [83] Уруцкоев Л.И., Филиппов Д.В., Рухадзе А.А., Бирюков А.О., Марколия А.А., Алабин К.А., Шпаковский Т.В., Стешенко Г.К., Леванов А.А., Белоус П.В. Разработка методики исследования газовой фазы электрического взрыва проводников // Прикладная физика. – 2012. – №4. – С. 60 – 68.

- [84] Zinin P.V., Ming L.C., Sharma S.K., Hong S.M., Xie Y., Irifune T., Shinmei T. Synthesis of new cubic C₃N₄ and diamond-like BC₃ phases under high pressure and high temperature // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. № 121. – P. 1–9.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/121/6/062002>
- [85] David C. N., Badding J. V. High-Pressure Synthesis of sp²-Bonded Carbon Nitrides // *Chem. Mater.* – 1996. – №8. – P. 1535-1539. <https://doi.org/10.1002/chin.199644025>
- [86] Hu A., Zhang F. A nitrogen-rich C₃N₁₂ solid transformed From cyanuric triazide under high pressure and temperature // *J.Phys.: Condens. Matter*. – 2010. – V. 22. – P. 505402 – 50407. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/50/505402>
- [87] Муханов В.А., Гурьев А.В., Гурьев В.В., Мальчуков В.В. Извлечение кубического нитрида бора из спеков // *Сверхтвердые материалы*. – 2005. – №4. – С. 80 – 83.
- [88] Orru R., Licheri R., Mario A., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials Science and Engineering R*. – 2009. – V. 63. – P. 127 – 287.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>
- [89] Yang G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – P. 648 – 698.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.016>
- [90] Murr L. E., Gaytan S. M., Ramirez D. A., Martinez E., Hernandez J., Amato K. N., Shindo P. W., Medina F. R., Wicker R. B. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies // *JMST*. – 2012. – V. 28 (1). – P. 1 – 14. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4)
- [91] Hong S., Lee H., Yeo J., Ko S. Digital selective laser methods for nanomaterials: From synthesis to processing // *Nano Today*. – 2016. – V. 11. – P. 547 – 564.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.08.007>
- [92] Кузяков Ю.Я., Леднев В.Н., Алов Н.В., Волков И.О., Зоров Н.Б., Воронина Р.Д. Синтез пленок нитрида углерода методом лазерной абляции в двухимпульсном режиме // *Вестн. Моск. Ун-та сер.2*. – 2007. – Т.48. №2. – С. 134 – 138.

- [93] Li Y., May W., Yin L., Smith A. J., Rosser K. N. Ultra fine carbon nitride nanocrystals synthesized by laser ablation in liquid solution // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2007. – №9. – С. 1181 – 1185. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9192-4>
- [94] Kholodnaya G.E., Sazonov R.V., Ponomarev D.V., Remnev G.E., Poloskov A.V. Pulsed electron beam propagation in gases under pressure of 6.6 kPa in drift tube // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2017. – V. 392. – P. 31 – 35. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.010>
- [95] Knyazev M.A., Sedlovets D.M., Trofimov O.V., Redkin A.N. The influence of the electron-beam exposure of SiO₂/Si and quartz substrates on the selective growth of graphene-like films // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 86. – P.322 – 326. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.007>
- [96] Gong J., Liu H., Jiang Y., Yang S., Liao X., Liu Z., Ringer S. In-situ synthesis of Ag nanoparticles by electron beam irradiation // *Materials Characterization*. – 2015. – V. 110. – P. 1 – 4. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.09.030>
- [97] Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц // *Горение и плазмохимия*. – 2015. – Т. 13. №2. – С .92 – 102.
- [98] Семейко К.В., Сидоренко Н.А. Теплофизические характеристики реактора с электротермическим псевдоожиженным слоем и комбинированным способом нагрева // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2018. – №3. – С. 59 – 66.
- [99] Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond & Related Materials*. – 2014. – V. 50. – P. 135 – 150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
- [100] Ushakov A. V., Karpov I. V., Lepeshev A. A. Influence of the Oxygen Concentration on the Formation of Crystalline Phases of ZrO₂ Nanoparticles during the Low-Pressure Arc-Discharge Plasma Synthesis // *ATOMIC CLUSTERS*. – 2015. – V. 57. – P. 2251 – 2253.
- [101] Сивков А.А., Пак А.Я. О возможности динамического синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз системы В–С–N в гиперсверхзвуковой плазменной струе // *Сверхтвердые материалы*. – 2010. – №1. – С. 29 – 39.

- [102] Сивков А.А., Найденов Е.П., Герасимов Д.Ю. Прямой динамический синтез нанодисперсного нитрида титана в высокоскоростной импульсной струе электроэрозионной плазмы // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5. С.26 – 33
- [103] Сивков А.А., Пак А.Я., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Шаненков И.И. Плазмодинамический синтез нанокристаллических структур в системе C-N // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. №7-8. – С.52 – 55.
- [104] Iwarere S. A., Lebouvier A., Fulcheri L., Ramjugernath D. Experimental study on the formation of higher fluorocarbons from CF₄ by a tip–tip electrical arc discharge at very high pressure // Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V. 166. – P. 96 –103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.07.027>
- [105] Li Y., Chen Q., Xu K., Kaneko T., Hatakeyama R. Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 215 – 216. – P. 45 – 49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.123>
- [106] Matsuura T., Taniguchi K., Watanabe T. A new type of arc plasma reactor with 12-phase alternating current discharge for synthesis of carbon nanotubes // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – P. 4240 – 4246. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.086>
- [107] Churilov G. N., Kratschmer W., Osipova I. V., Glushenko G. A., Vnukova N. G., Kolonenko A. L., Dudnik A. I. Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure // Carbon. – 2013. – V. 62. – P. 389 – 392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.022>
- [108] Ishihara S., Suematsu H., Nakayama T., Suzuki T., Niihara K. Synthesis of nanosized alumina powders by pulsed wire discharge in air flow atmosphere // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 447–448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.022>
- [109] Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я. О возможности уменьшения переходных сопротивлений сильноточных контактных соединений // Изв. вузов. Проблемы Энергетики. – 2008. – №9-10/1. – С.20 – 28.

- [110] Li Y.B., Xie S.S., Zou X. P., Tang D.S., Liu Z.Q., Zhou W.Y., Wan G. Large-scale synthesis of b-SiC nanorods in the arc-discharge // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – V. 223. – P. 125 – 128. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00597-8)
- [111] Li Y., Xie S., Wei B., Lian G., Zhou W., Tang D., Zou X., Liu Z., Wang G. Aligned small a-SiC nanorods on b-SiC particles grown in an arc-discharge // *Solid State Communications*. – 2001. – V. 119. – P. 51– 53. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00196-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00196-X)
- [112] Kali R., Mukhopadhyay A. Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 247. – P. 920-931. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.010>
- [113] Rahman A., Singh A., Harimkar S., Singh R. Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 12081–12091. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.048>
- [114] Hayun S., Paris V., Dariel M., Frage N., Zaretsky E. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – P. 3395–3400. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.00>
- [115] Hayun S., Paris V., Mitrani R., Kalabukhov S., Dariel M., Zaretsky E., Frage N. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS) // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P.6335 – 6340. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.003>
- [116] Sulima I., Kowalik R., Hyjek P. The corrosion and mechanical properties of spark plasma sintered composites reinforced with titanium diboride // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 688. – P.1195 – 1205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.132>
- [117] Ren X., Miao H., Peng Z. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 39. – P.61 – 77. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.003>

- [118] Wang L., Jiang W., Zhang J. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 39. . – P.103 – 112. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.017>
- [119] Moskovskikh D.O., Song Y., Rouvimov S., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Silicon carbide ceramics: Mechanical activation, combustion and spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 12686 – 12693. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.018>
- [120] Zhou S., Zhang J., Liu D., Lin Z., Huang Q., Bao L., Ma R., Wei Y. Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – P. 4978 – 4985. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.031>
- [121] Szabó A., Perri C., Csató A., Giordano G., Vuono D., Nagy J. B. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials // *Materials*. – 2010. – V. 3. – P. 3092 – 3140. <https://doi.org/10.3390/ma3053092>
- [122] Schur D. V., Dubovoy A. G., Zaginichenko S. Yu., Adejev V. M., Kotko A. V., Bogolepov V. A., Savenko A. F., Zolotarev A. D. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P.1322 – 1329. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.017>
- [123] He D., Zhao T., Liu Y., Zhu J., Yu G., Ge L. The effect of electric current on the synthesis of single-walled carbon nanotubes by temperature controlled arc discharge // *Diamond & Related Materials*. – 2007. – V. 16. – P.1722 – 1726. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.05.006>
- [124] Charinpanitkul T., Kanjanaparakul K., Leelaviwat N., Kurukitkoson N., K. Kim Effect of arc current on characteristics of nanocarbons prepared by cryogenic arc discharge method // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2010. – V. 16. – P.912 – 917. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.011>
- [125] Charinpanitkul T., Soottitantawat A., Tonanon N., Tanthapanichakoon W. Single-step synthesis of nanocomposite of copper and carbon nanoparticles using arc discharge

- in liquid nitrogen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 116. – P.125 – 128.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.060>
- [126] Berkmans A., Ramakrishnan S., Jain G., Haridoss P. Aligning carbon nanotubes, synthesized using the arc discharge technique, during and after synthesis // *CARBON*. – 2013. – V. 55. – P.185 – 195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.025>
- [127] Levchenko I., Volotskova O., Shashurin A., Raitses Y., Ostrikov K., Keidar M. The large-scale production of graphene flakes using magnetically-enhanced arc discharge between carbon electrodes // *CARBON*. – 2010. – V. 48. – P.4556 – 4577.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.055>
- [128] Tripathi G., Tripathi B., Sharma M.K., Vijay Y.K., Chandra A., Jain I.P. A comparative study of arc discharge and chemical vapor deposition synthesized carbon nanotubes // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – V. 37. . – P.3833 – 3838.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.145>
- [129] Kheradmand E., Delavari H., Poursalehi R. The Effect of Dissolved Oxygen in Arc Medium on Crystal Structure and Optical Properties of Iron Based Nanoparticles Prepared via Dc Arc Discharge in Water // *Procedia Materials Science*. – 2015. – V. 11. – P.695 – 699. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.036>
- [130] Ashkarran A. A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid // *Current Applied Physics*. – 2010. – V. 10. – P.1442 – 1447.
<https://doi.org/10.1016/j.ca.2010.05.010>
- [131] Lung J., Huang J., Tien D., Liao C., Tseng K., Tsung T., Kao W., Tsai T., Jwo C., Lin H., Stobinski L. Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 434 – 435. – P.655 – 658.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.213>
- [132] J. Berkmans, Jagannatham M., Reddy R.D, Haridoss P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open-air atmosphere // *Diamond & Related Materials*. – 2015. – V. 55. – P.12 – 15.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.02.004>
- [133] Su Y., Zhou P., Zhao J., Yang Z., Zhang Y. Large-scale synthesis of few-walled carbon nanotubes by DC arc discharge in low-pressure flowing air // *Materials Research*

- Bulletin. – 2013. – V. 48. – P. 3232 – 3235.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.092>
- [134] Fang L., Sheng L., An K., Yu L., Ren W., Ando Y., Zhao X. Effect of adding W to Fe catalyst on the synthesis of SWCNTs by arc discharge // *Physica E.* – 2013. – V. 50. – P.116–121. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.03.005>
- [135] Dmitry V. Smovzh, Salavat Z. Sakhapov, Alexey V. Zaikovskii, Sergey A. Novopashin Morphology of aluminium oxide nanostructures after calcination of arc discharge Al–C soot // *Ceramics International.* – 2015. – V. 41. – P.8814 – 8819. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.110>
- [136] Plasma synthesis of metal nanopowders // *Advances in Powder Metallurgy.* / I. Chang. UK: Woodhead Publishing Limit, 2013. Part 4. – P.69 – 85.
- [137] He X., Wu F., Zheng M. The synthesis of carbon nanoballs and its electrochemical performance // *Diamond & Related Materials.* – 2007. – V. 16. – P.311 – 315. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.011>
- [138] Teng M., Tsai S., Hsiao C., Chen Y.-D. Using diamond as a metastable phase carbon source to facilitate the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles by an arc-discharge method // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2007. – V. 434 – 435. – P.678 – 681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.275>
- [139] Park Y. S., Kim K. S., Jeong H. J., Kim W. S., Moon J. M., An K. H., Bae D. J., Seak Y. L., Park G., Y. Lee. Low pressure synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge // *Synthetic Metals.* – 2002. – V. 126. – P. 245 – 251. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00563-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00563-X)
- [140] Lai H.J., Lin M.C.C., Yang M.H., Li A.K. Synthesis of carbon nanotubes using polycyclic aromatic hydrocarbons as carbon sources in an arc discharge // *Materials Science and Engineering C.* – 2001. – V. 16. – P. 23 – 26. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00303-4](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00303-4)
- [141] Fang X., Shashurin A., Teel G., Keidar M. Determining synthesis region of the single wall carbon nanotubes in arc plasma volume // *Carbon.* – 2016. – V. 107. – P. 273 – 280. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.061>

- [142] Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties // Carbon. – 2013. – V. 58. – P. 92 – 98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.036>
- [143] Hong W.H., Park D.-W., Oh S.-M., Ahn W.S., Oh J.H., Lee C.M., Tai W. – P. Synthesis and purification of carbon nanotubes by arc discharge // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2006. – V. 159. – P.749 – 752. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98221>
- [144] Song X., Liu Y., Zhu J. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – P.4781 – 4783. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.032>
- [145] Lei W., Liu D., Shen L., Zhang J., Zhu P., Cui Q., Zou G. Growth and characterization of single-phase metastable tantalum nitride nanocrystals by dc arc discharge // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 306. – P. 413 – 417. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2007.05.010>
- [146] Liang F., Shimizu T., Tanaka M., Choi S., Watanabe T. Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure // Diamond & Related Materials. – 2012. – V. 30. – P. 70 – 76. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.09.004>
- [147] Mohsenian S., Esmaili M., Fathi J., Shokri B. Hydrogen and carbon black nanospheres production via thermal plasma pyrolysis of polymers // International journal of hydrogen energy. – 2016. – V. 41. – P. 16656 – 16663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.150>
- [148] Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air // Physica E. – 2012. – V. 44. – P.1639 – 1643. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.04.010>
- [149] Su Y., Wei H., Zhou Z., Yang Z., Wei L., Zhang Y. Rapid synthesis and characterization of magnesium oxide nanocubes via DC arc discharge // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – P.100 – 103. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.015>

- [150] Moothi K., Iyuke S. E., Meyyappan M., Falcon R. Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 2679 – 2690. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.048>
- [151] Qiu J., Li Y., Wang Y., Zhao Z., Zhou Y., Wang Y. Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanocrystals by arc-discharge of coal-based carbons in water // *Fuel*. – 2004. – V. 83. – P. 615 – 617. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.005>
- [152] Sun X., Bao W., Lv Y., Deng J., Wang X. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes by arc discharge method in large scale // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – P. 3956 – 3958. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.12.070>
- [153] Yeh Y.W., Raitses Y., Yao N. Structural variations of the cathode deposit in the carbon arc // *Carbon*. – 2016. – V. 105. – P. 490 – 495. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.074>
- [154] Sergiienko R., Shibata E., Akase Z., Suwa H., Nakamura T., Shindo D. Carbon encapsulated iron carbide nanoparticles synthesized in ethanol by an electric plasma discharge in an ultrasonic cavitation field // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 98. – P. 34 – 38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.064>
- [155] Ng J., Raitses Y. Role of the cathode deposit in the carbon arc for the synthesis of nanomaterials // *CARBON*. – 2014. – V. 77. – P. 80 – 88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.007>
- [156] Su Y., Yang Zh., Wei H., Kong E. S.-W., Zhang Y. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with selective diameter distributions using DC arc discharge under CO mixed atmosphere // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – P. 3123–3127. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.127>
- [157] Li N., Wang Zh., Zhao K., Shi Z., Gu Z., Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 1580 – 1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.055>
- [158] Shi G.M., Zhang J.H., Dong Y., Li D., Zhang Z.D. Carbon-coated YC₂ nanocapsules synthesized by arc-discharge in methane // *Physica B*. – 2009. – V. 404. – P. 1929 – 1932. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.03.012>

- [159] Kaneko K., Kitawaki K., Sadayama S., Razavi H., Hernandez-Garrido J.C., Midgley P.A., Okuyama H., Uda M., Sakka Y. Fabrication and characterization of TiN nanocomposite powders fabricated by DC arc-plasma method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 492. – P. 685–690.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.017>
- [160] Ashkarran A. A., Afshar S. A. A., Aghigh S. M., Kavianipour M. Photocatalytic activity of ZrO₂ nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29. – P. 1370 – 1374.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.01.003>
- [161] Charinpanitkul T., Tanthapanichakoon W., Sano N. Carbon nanostructures synthesized by arc discharge between carbon and iron electrodes in liquid nitrogen // *Current Applied Physics*. – 2009. – V. 9. – P. 629 – 632.
<https://doi.org/10.1016/j.ca> – P.2008.05.018
- [162] Scalese S., Scuderi V., Bagiante S., Gibilisco S., Faraci G., Piluso N., La Via F., Privitera V. Morphology and distribution of carbon nanostructures in a deposit produced by arc discharge in liquid nitrogen // *Physica E*. – 2012. – V. 44. – P. 1005 – 1008.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2011.08.004>
- [163] Khezri S. H., Yazdani A., Khordad R. Effect of characteristics of media on cobalt and iron nanoparticles prepared by arc discharge method // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – P. 521 – 527.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.011>
- [164] Haghighi N. R., Poursalehi R. Size, Morphology and Optical Properties of Titanium-Based Colloidal Nanoparticles Prepared by DC Electrical Arc Discharge in Different Liquids // *Procedia Materials Science*. – 2015. – V. 11. – P. 661– 665.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.018>
- [165] Wang S., Chang M., Lan K., Wu Ch., Cheng J., Chang H. Synthesis of carbon nanotubes by arc discharge in sodium chloride solution // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 1778 – 1814. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.003>

- [166] Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 50. – P. 23 – 25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.013>
- [167] Safari A., Gheisari Kh., Farbod M. Characterization of Ni ferrites powders prepared by plasma arc discharge process // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 421. – P. 44 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.024>
- [168] Kleiman A., Márquez A., Lamas D.G. Anatase TiO₂ films obtained by cathodic arc deposition // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 6358 – 6362. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.002>
- [169] Joshi R., Engstler J., Kesavan P., Haridoss P., Schneider J. J. High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air // *Diamond & Related Materials*. – 2008. – V. 17. – P. 913 – 919. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.004>
- [170] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56 – 58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [171] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162 – 163.
- [172] Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журнал физической химии*. – 1952. – Т. XXVI. С. 88 – 95.
- [173] Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [174] Shah S. A., Cui S. Preparation of silicon nanomaterials by arc discharge // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – V. 40. – P. 491– 500. <https://doi.org/10.1016/j.mss – P.2015.06.037>
- [175] Feng J., Yan P.X., Zhuo R.F., Chen J.T., Yan D., Feng H.T., Li H.J. Ultrafast synthesis of Si nanowires by DC arc discharge method and morphology control // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 475. – P. 551– 554. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.085>

- [176] Lee H., Kim T., Cho D., Yoon S., Shin H., Lee H. Multi-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of carbon monoxide on Ni/MgO // *Applied Ceramic Technology*. – 2020. – V. 17. – P. 2386-2392. <https://doi.org/10.1111/ijac.13564>
- [177] Chiu Sh., Huang Ch., Li Y. Synthesis of High-Purity Silicon Carbide Nanowires by a Catalyst-Free Arc-Discharge Method // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V. 111. – P. 10294 – 10297. <https://doi.org/10.1021/jp0687192>
- [178] Пак А. Я. Получение ультрадисперсных кристаллических материалов в сверхзвуковой струе углеродной электрозарядной плазмы: дис. канд. тех. наук: 05. 14. 12 / Пак Александр Яковлевич; науч. рук. А. А. Сивков; НИ ТПУ. – Томск, 2014. – С.148.
- [179] Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – V. 48. – P. 51–55.
- [180] Sivkov A., Shanenkov I., Pak A., Gerasimov D., Shanenkova Yu. Deposition of a TiC/Ti coating with a strong substrate adhesion using a high-speed plasma jet // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 291. – P. 1–6.
- [181] Пак А. Я. Получение ультрадисперсных кристаллических материалов в сверхзвуковой струе углеродной электрозарядной плазмы: автореф. дис. канд. тех. наук: 05. 14. 12 / Пак Александр Яковлевич; НИ ТПУ. – Томск, 2014. – 22 с.
- [182] Патент № 2475449 Российская Федерация, МПК C01B 21/082 (2006.01), C30B 29/38 (2006. 01), C30B 30/00 (2006. 01), B82B 3/00 (2006. 01), B82Y 30/00 (2011. 01), C01B 31/02 (2006. 01). Способ динамического синтеза ультрадисперсного кристаллического ковалентного нитрида углерода C₃N₄ и устройства для его осуществления: № 2011120882/05: заявл. 24. 05. 2011: опубл. 20. 02. 2013 / Сивков А. А., Пак А. Я., Рахматуллин И. А.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.
- [183] Патент № 2431947 Российская Федерация, МПК H05H 11/00 (2006. 01), F41B 6/00 (2006. 01). Коксильный магнитоплазменный ускоритель.: № 2010117466/07: заявл. 30. 04. 2010: опубл. 20. 10. 2011 / Сивков А. А., Пак А. Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 8 с.: ил. – Текст: непосредственный.

[184] Патент № 2686897 С1 Российская Федерация, МПК С01В 32/921(2017. 01), С01G 23/00(2006. 01), В22F 9/16(2006. 01), В22F 9/14(2006. 01). Устройство для получения порошка на основе карбида титана.: № 2018130644: заявл. 24. 08. 2018: опубл. 06. 05. 2019. / Пак А. Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 7 с.: ил. – Текст: непосредственный.

[185] Патент № 2716694 С1 Российская Федерация, МПК В22F 9/14(2006. 01), В22F 9/16(2006. 01), С01В 32/949(2017. 01), С23С 14/34(2006. 01), С01G 39/00(2006. 01), В01J 19/08(2006. 01). Устройство для получения порошка, содержащего карбид молибдена: № 2019115985: заявл. 24. 05. 2019: опубл. 13. 03. 2020. / Пак А. Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

[186] Патент № 2700596 С1 Российская Федерация, МПК С01В 32/991(2017. 01), В22F 9/14(2006. 01). Устройство для получения порошка на основе карбида бора.: № 2019111857: заявл. 19. 04. 2019: опубл. 18. 09. 2019. / Мартынов Р. С., Пак А. Я., Мамонтов Г.Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

[187] Патент № 191334 U1 Российская Федерация, МПК В22F 9/14(2006. 01), В22F 1/00(2006. 01), С01В 32/949(2017. 01), С01G 41/00(2006. 01). Устройство для получения порошка на основе карбида вольфрама: № 2019111856: заявл. 19. 04. 2019: опубл. 01. 08. 2019. / Пак А. Я., Васильева Ю. З.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

[188] Патент № 2687423С1 Российская Федерация, С01В 32/921(2017. 01), С01G 23/00(2006. 01), В22F 9/14(2006. 01), В22F 9/16(2006. 01). Способ получения порошка на основе карбида титана. : № 2018130646: заявл. 26. 09. 2018: опубл. 13. 05. 2019. / Пак А. Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

[189] Патент № 2731094 Российская Федерация, МПК В22F 9/14 (2006. 01), В22F 9/04 (2006. 01). Способ получения порошка, содержащего однофазный высокоэнтروпийный карбид состава Ti-Nb-Zr-Hf-Ta-C: № 22020133283: заявл. 09. 10. 2020: опубл. 19. 04. 21 / Пак А. Я., Мамонтов Г. Я., Гринчук П. С.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 13 с.: ил. – Текст: непосредственный.

- [190] Патент № 2731094 Российская Федерация, МПК C01B 32/963 (2017. 01), C04B 35/52 (2006. 01), C04B 35/565 (2006. 01), C04B 35/581 (2006. 01). Способ получения порошка, содержащего карбид кремния и нитрид алюминия из золы природного угля: № 2020111641: заявл. 20. 03. 2020: опубл. 28. 08. 2020 / Пак А. Я., Мамонтов Г. Я., Губин В. Е., Васильева Ю. З.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 4 с.: ил. – Текст: непосредственный.
- [191] Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018664326 Российская Федерация, МПК. Управление системой позиционирования электродов дугового плазмохимического реактора постоянного тока: № 2018661723: заявл. 25. 10. 2018: опубл. 14. 11. 2018 / Пак А. Я., Герасимов Р. Д.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 1 с.: ил. – Текст: непосредственный.
- [192] Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018665589 Российская Федерация, МПК. Управление и мониторинг режимов работы дугового плазмохимического реактора постоянного тока: № 2018663270: заявл. 27. 11. 2018: опубл. 16. 12. 2018 / Пак А.Я, Герасимов Р. Д., Болотникова О. А.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 1 с.: ил. – Текст: непосредственный.
- [193] Xu G. Three-dimensional modeling of arc plasma and metal transfer in gas metal arc welding / Xu G., Hu J., Tsai H. L. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2009. – V. 52. – P. 1709 – 1724. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.09.018>
- [194] Wang X., Luo Y., Chi L., Fan D. Numerical investigation of transport phenomena of arc plasma in argon-oxygen gas mixture // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – V. 154. – P. 1 – 11. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119708>
- [195] Zhong L., Gu Q., Wu B. Deep learning for thermal plasma simulation: solving 1-D arc model as an example // Computer Physics Communications. – 2020. – V. 257. – P. 1 – 5.
- [196] Carles C., Portal S., Rao J., Kundrapu M. N., Keidar M. Tracking nanoparticle growth in pulsed carbon arc discharge // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 127. – P. 1 – 17. <https://doi.org/10.1063/5.0011283>

- [197] Toth L. Transition metal carbides and nitrides; – Москва: Изд-во Мир, 1974. – С. 770.
- [198] Ng J., Raites Y. Self-organisation processes in the carbon arc for nanosynthesis // Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 117. – P. 1 – 7. <https://doi.org/10.1063/1.4906784>
- [199] Савватимский А. И., Онуфриев С. В. Исследование физических свойств углерода при высоких температурах (по материалам экспериментальных работ) // УФН. – 2020. – № 190. – С. 1085–1108.
- [200] Chiu S. Synthesis of High-Purity Silicon Carbide Nanowires by a Catalyst-Free Arc-Discharge Method / S. Chiu, Ch. Huang, Y. Li // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – P. 10294–10297. <https://doi.org/10.1021/jp0687192>
- [201] Larionov K. B. Non-isothermal oxidation of coal with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ additives / K. B. Larionov, A. A. Gromov // International Journal of Coal Science & Technology. – 2009. – Vol. 6. – P. 37–50. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0229-y>
- [202] Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с. – УДК: 669.17.539.25/27 (075.8)
- [203] Фиалко М. Б. Лекции по планированию эксперимента / М. Б. Фиалко, В. Н. Кумок. – Томск: Издательство Томского университета, 1977. – 132 с.
- [204] Ortner H. M, Ettmayer P., Kolaskac H. The history of the technological progress of hardmetals // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 44. – P. 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.014>
- [205] García J., Collado Ciprés V., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Vol. 80. – P. 40–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>
- [206] Ishii T., Liu Zh., Katsuraa T. A Breakthrough in Pressure Generation by a Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus with Tungsten Carbide Anvils // Engineering. – 2019. – Vol. 5(3). – P. 434 – 440. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.01.013>

- [207] Sun J., Zhao J., Gong F., Ni X., Li Z. Development and Application of WC-Based Alloys Bonded with Alternative Binder Phase // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2019. – Vol. 44. – P. 211 – 238.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1483320>
- [208] Tanaka Sh., Bataev I., Oda H., Hokamoto K. Synthesis of metastable cubic tungsten carbides by electrical explosion of tungsten wire in liquid paraffin // *Advanced Powder Technology*. – 2018. – Vol. 29(10). – P. 2447–2455.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.025>
- [209] Emin S., Altinkaya C., Semerci A., Okuyucu H., Yildiz A., Stefanov P. Tungsten carbide electrocatalysts prepared from metallic tungsten nanoparticles for efficient hydrogen evolution // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 236. – P. 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.026>
- [210] Kim C. H., Hur Y. G., Lee S. H., Lee K.-Y. Hydrocracking of vacuum residue using nano-dispersed tungsten carbide catalyst // *Fuel*. – 2018. – Vol. 233. – P. 200–206.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.091>
- [211] Chen Zh., Qin M., Chen P., Jia B., He Q., Qu X. Tungsten carbide/carbon composite synthesized by combustion-carbothermal reduction method as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41(30). – P. 13005–13013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.063>
- [212] Huang L., Luo X., Jiang Y., Mao X., Shi M. Oxygen deficiency assisted synthesis of network-like tungsten carbide-carbon nanotubes composites for methanol oxidation // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45(14). – P. 16976 – 16981.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.246>
- [213] Liu C., Zhou J., Xiao Y., Yang L., Yang D., Zhou D. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42(50). – P. 29781–29790.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.109>
- [214] Wei X., Li N. Tungsten carbide/carbon composites coated with little platinum nano particles derived from the redox reaction between in-situ synthesized WC_{1-x} and

chloroplatinic acid as the electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 463. – P. 1154–1160.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.043>

[215] Liu D., Chang Q., Gao Y., Huang W., Sun Z., Yan M., Guo Ch. High performance of microbial fuel cell afforded by metallic tungsten carbide decorated carbon cloth anode // *Electrochimica Acta*. – 2020. – Vol. 330. – № 135243.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135243>

[216] Dushik V.V., Rozhanskii N.V., Lifshits V.O., Rybkina T.V., Kuzmin V.P. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 228. – P. 164–167. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.003>

[217] Zhang H., Yu X., Nie Zh., Tan Ch., Wang F., Cai H., Li Y., Wang F., Cai H. Microstructure and growth mechanism of tungsten carbide coatings by atmospheric CVD // *Surface & Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 334. – P. 85–92.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.011>

[218] Zhu F., Chen Zh., Liu K., Liang W., Zhang Zh. Deposition of thin tungsten carbide films by dual ion beam sputtering deposition // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 157. – P. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.023>

[219] Fenggang Z. Tungsten carbide phase transformation under non-equilibrium solidification of high intensity pulsed ion and electron beams // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 159. – P. 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.045>

[220] Remnev G. E., Uglov V. V., Shymanski V. I., Pavlov S. K., Kuleshov A. K. Formation of nanoscale carbon structures in the surface layer of metals under the impact of high intensity ion beam // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 310. – P. 204–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.068>

[221] Kirakosyan Kh. G., Manukyan Kh. V., Kharatyan S. L., Mnatsakanyan R. A. Synthesis of tungsten carbide–carbon nanomaterials by combustion reaction // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 110(2-3). – P. 454–456.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.003>

- [222] Tanaka Sh., Bataev I., Oda H., Hokamoto K. Synthesis of metastable cubic tungsten carbides by electrical explosion of tungsten wire in liquid paraffin // *Advanced Powder Technology*. – 2018. – Vol. 29(10). – P. 2447–2455.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.025>
- [223] Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В., Мельник Ю. И., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Асташов А. Г.. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы // *Процессы получения и свойства порошков*. – 2013. – № 3. – С. 7–14.
<https://doi.org/10.3103/S1067821214060108>
- [224] Mehrabani H. Y., Babakhani A., Vahdati-Khaki J. A discussion on the formation mechanism of tungsten carbides during mechanical milling of CaWO_4MgC mixtures // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 781. – P. 397–406.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.066>
- [225] Fernique R. M. T., Savoie S., Gariépy M., Braidy N., Schulz R. A simple route to produce tungsten carbide powders by high-energy ball milling and annealing // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46(2). – P. 1736–1742.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.147>
- [226] Wang K.-F., Sun G.-D., Wu Y.-D., Zhang G.-H. Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction–carburization process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 784. – P. 362–369.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.055>
- [227] Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 172(1-2). – P. 163–170.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00709-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00709-9)
- [228] Dash T., Nayak B. B. Tungsten carbide – Titanium carbide composite preparation by arc plasma melting and its characterization, *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45(4). – P. 4771–4780. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.170>
- [229] Курлов А. С., Гусев А. И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75 (7). – С. 687–708.

- [230] Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B-Ba – C-Zr / Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5B – C-Zr (Carbon-Zirconium) / B. Predel. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-46733-5_67610.1007/10040476_676 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Accessed: 31-03-2020
- [231] Schur D. V., Dubovoy A. G., Zaginaichenko S. Yu., Adejev V. M., Kotko A. V., Bogolepov V. A., Savenko A. F., Zolotareno A. D. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 1322 – 1329.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.017>
- [232] Hou B.-H., Wang Y.-Y., Hong-Yan Lü H.-Y., Ning Q.-L., Yan X., Liu D.-S., Chen Y., Wang J., Wang X., Wu X.-L. Adjustable and pseudocapacitance-prompted Li storage via the controlled preparation of nanocomposites with 0D-2D carbon networks // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 268. – P. 323 – 331.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.105>
- [233] Zaikovskii A. V., Mal'tsev V.A., Novopashin S. A. Synthesis of Tungsten Carbide Nanoparticles in WO₃ Pyrolysis in a Plasma Arc // Journal of Engineering Thermophysics. – 2013. – Vol. 22(1). – P. 77 – 85.
<https://doi.org/10.1134/S1810232813010098>.
- [234] Mühlbauer G., Kremser G., Bock A., Weidow J., Schubert W. Transition of W₂C to WC during carburization of tungsten metal powder // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2018. – Vol. 72. - P. 141– 148.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.018>
- [235] Shen L., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 142. – № 105934. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105934>
- [236] Yang X. Beneficiation studies of tungsten ores – A review // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 125. - P. 111 – 119. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.001>

- [237] Singh H., Pandey O. P. Direct synthesis of nanocrystalline tungsten carbide from scheelite ore by solid-state reaction method // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39(1). – P. 785–790. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.092>
- [238] Singh H., Pandey O. P. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39(6). – P. 6703 – 6706. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.109>
- [239] Kuz'michev E. N., Nikolenko S. V., Balakhonov D. I.. Preparation of Tungsten Carbide from Scheelite Concentrate using Concentrated Energy Fluxes // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 52(4). – P. 619 – 623. <https://doi.org/10.1134/s0040579518040164>
- [240] Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.-W., Shi C., Wen X.-D., Ma D. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/MoC catalysts // *Nature*. – 2017. – Vol. 544. – P. 80 – 83. <https://doi.org/10.1038/nature21672>
- [241] Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 75. – P. 1101–1129. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.092>
- [242] Dantas S. L. A., Lopes-Moriyama A. L., Sena M. S., Souza C. P. Synthesis and characterization of cobalt-doped molybdenum carbides produced in a fixed bed reactor // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44(16). – P. 20551-20555. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.054>
- [243] Vitalea G., Guzman H., Frauwallnerb M. L., Scott C. E., Pereira-Almao P. Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide materials and their characterization // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 250. – P. 123 – 133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.011>
- [244] Baklanova O. N., Vasilevich A. V., Lavrenov A. V., Drozdov V. A., Muromtsev I. V., Arbuzov A. B., Trenikhin M. V., Sigaeva S. S., Temerev V. L., Gorbunova O. V., Likholobov V. A., Nizovskii A. I., Kalinkin A. V. Molybdenum carbide synthesized by

mechanical activation an inert medium // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 698. – P. 1018 –1027.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.186>

[245] Yang X., Feng X., Tan H., Zang H., Wang X., Wang Y., Wang E., Li Y. N-Doped graphene –coated molybdenum carbide nanoparticles as highly efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – P. 3947 –3954. DOI <https://doi.org/10.1039/C5TA09507G>

[246] Huang Y., Wang C., Song H., Bao Y. Carbon-coated molybdenum carbide nanosheets derived from molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction // *International journal of hydrogen energy*. – 2018. – Vol. 43(28). – P. 12610 –12617.

[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/j.ijhydene.2018.03.233](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.233)

[247] Yosida Y., Oguro I. Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC_x encapsulated in the multiwall carbon nanocages // *Physica C*. – 2006. – Vol. 442. – P. 97–100. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.04.092>

[248] Dubrovskiy A., Makarova O., Kuznetsov S. Effect of the Molybdenum Substrate Shape on Mo₂C Coating Electrodeposition // *Coatings*. – 2018. – Vol. 442(8). – P. 11. <https://doi.org/10.3390/coatings8120442>

[249] Baklanova O. N., Vasilevich A. V., Lavrenov A. V., Drozdov V.A., Muromtsev I. V., Trenikhin M. V. Synthesis of molybdenum carbide composite by mechanical alloying in air // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 793. – P. 715 –722. [HTTPS://DOI.ORG/ 10.1016/j.jallcom.2019.04.228](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.228).

[250] Zhao Y., Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S. In Situ CO₂-Emission Assisted Synthesis of Molybdenum Carbonitride Nanomaterial as Hydrogen Evolution Electrocatalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137(1). – P. 110–113.

<https://doi.org/10.1021/ja5114529>

[251] Khabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Ataie A., Saghafi M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 41. – P. 402–407. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.014>

- [252] Madrigal-Camacho M., Vilchis-Nestor A. R., Camacho-Lopez M., Camacho-Lopez M. A. Synthesis of MoC@Graphite NPs by short and ultra-short pulses laser ablation in toluene under N₂ atmosphere // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – Vol. 82. – P. 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.12.019>
- [253] Wang S., Wang J., Zhu M., Bao X., Xiao B., Su D., Li H., Wang Y. Molybdenum carbide-modified nitrogen-doped carbon vesicle encapsulating nickel nanoparticles: A highly efficient, low-cost catalyst for hydrogen evolution reaction // *Journal American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137(50). – P. 15753–15759. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07924>
- [254] Xia K., Guo J., Xuan C., Huang T., Deng Z., Chen L., Wang D. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Vol. 30(1). – P. 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.05.009>
- [255] Chen Y. Y., Zhang Y., Jiang W. J., Zhang X., Dai Z. H., Wan L. J., Hu J. S. Pomegranate-like N,P-Doped Mo₂C@C Nanospheres as Highly Active Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution // *Journal American Chemical Society Nano*. – 2016. – Vol. 10(9). – P. 8851–8860. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04725>
- [256] Xing J., Li Y., Guo S., Jin T., Li H., Wang Y., Jiao L. Molybdenum carbide in-situ embedded into carbon nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 298. – P. 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.091>
- [257] Guo J., Wang J., Xuan C., Wu Z., Lei W., Zhu J., Xiao W., Wang D. Molybdenum carbides embedded on carbon nanotubes for efficient hydrogen evolution reaction // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 801. – P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.020>
- [258] Fu R. K. Y., Mei Y. F., Shen L. R., Siu G. G., Chu P. K., Cheung W. Y., Wong S. P. Molybdenum–carbon film fabricated using metal cathodic arc and acetylene dual plasma deposition // *Surface & Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 186. – P. 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.024>

- [259] Малышев В. В. Электроосаждение покрытий карбидов молибдена и вольфрама, диборида циркония, их физико-механические и химические свойства // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 6. – С. 108–112.
- [260] Кушхов Х. Б., Адамокова М. Н., Кучмезова Ф. Ю. и др. Электрохимическое получение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические и алмазные подложки // Вестник дагестанского научного центра. – 2013. – № 48. – С. 27–30.
- [261] Дубровский А. Р., Кузнецов С. А., Ребров Е. В., Схоутен Я. С. Электрохимический синтеза в расплавленных солях каталитических покрытий Mo_2C для реакции конверсии CO с водяным паром // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49(4). – С. 620–624.
- [262] Баженова М. Д., Гаврилова Н. Н., Крыжановский А. С. и др. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 1. – С. 4–10.
- [263] Зурначян А. Р., Манукян Х. В., Харатян С. Л., Мнацаканян Р. А. Синтез карбида молибдена модифицированным методом СВС // Химический журнал Армении. – 2011. – № 64 (13). – С. 326–334.
- [264] Василевич А. В., Бакланова О. Н., Лавренев А. В., Княжева О. А., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Лихолобов В. А. Синтез и исследование массивных карбидов молибдена и нанесенных карбидсодержащих катализаторов состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, полученных методом механической активации // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 21–29.
- [265] Predel, B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B – Ba – C-Zr / Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5B – C-Mo (Carbon-Molybdenum) / B. Predel. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-46733-5_643
10.1007/10040476_643 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg © 1992) Accessed: 24-04-2020

- [266] Huang Y., Wang C., Song H., Bao Y., Lei X. Carbon-coated molybdenum carbide nanosheets derived from molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction // International journal of hydrogen energy. – 2018. – Vol. 43(28). – P. 12610 –12617. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.233>
- [267] Wei H., Xi Q., Chen X., Guo D., Ding F., Yang Z., Wang S., Li J., Huang S. Molybdenum Carbide Nanoparticles Coated into the Graphene Wrapping N-Doped Porous Carbon Microspheres for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Both in Acidic and Alkaline Media // Advanced Science. – 2018. – Vol. 5(3). – P. 1700733. <https://doi.org/10.1002/advs.201700733>
- [268] Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., Mariani N., Bizzaro S., Arenal R. Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide - graphite composites // Carbon. – 2018. – Vol. 135. – P. 72 –84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.010>
- [269] Vassilyeva Y. Z., Butenko D. S., Li S., Han W., Pak A. Y. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for efficient hydrogen evolution // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 254. – № 123509. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123509>
- [270] Васильева Ю.З., Пак А.Я. Синтез карбида молибдена в самоэкранирующейся электродуговой плазме // Материаловедение. Энергетика. – 2021 – Т. 27, №. 2. – С. 62–72. <http://doi.org/10.18721/JEST.27205>
- [271] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105343>
- [272] 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. <https://doi.org/10.1134/S2075113321020416>.

- [273] 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.
- [274] 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.
DOI:10.1615/HighTempMatProc.2020033600
- [275] 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. <https://doi.org/10.3103/S1063457621030072>
- [276] 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. <https://doi.org/10.1134/S1995078019060132>
- [277] 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. <https://doi.org/10.1134/S1995078019060120>
- [278] 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. <https://doi.org/10.1134/S1063785019090098>
- [279] Rasakia S. A., Zhanga B., Anbalgamb K., Thomas T., Yang M. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 50. – P. 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001>
- [280] Gusev A. I. Phase equilibria, phases and compounds in the Ti–C system // *Russian Chemical Reviews*. – 2002. – T. 71. – № 6. – C. 439–463.

- [281] Syamsai R., Kollu P., Jeong S. K., Grace A. N. Synthesis and properties of 2D-titanium carbide MXene sheets towards electrochemical energy storage applications // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 13119–13126.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.003>
- [282] Luo Y., Yang C., Tian Y., Tang Y., Yin X., Que W. A long cycle life asymmetric supercapacitor based on advanced nickel-sulfide/titanium carbide (MXene) nanohybrid and MXene electrodes // *Journal of Power Sources*. – 2020. – Vol. 450. – № 227694.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227694>
- [283] Dong Q., Huang M., Guo C., Yu G., Wu M. Functionalized titanium carbide as novel catalyst support for Pd catalyzed electrochemical reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42(5). – P. 3206 –3214.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.217>
- [284] Ghidui M., Lukatskaya M. R., Zhao M.-Q., Gogotsi Y., Barsoum M. W. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance // *Nature*. – 2014. – Vol. 516. – P. 78 – 89. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
- [285] Lin S.-Y., Zhang X. Two-dimensional titanium carbide electrode with large mass loading for supercapacitor // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 294. – P. 354-359.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.082>
- [286] Ghosh S., Ranjan P., Kumaar A., Sarathi R., Ramaprabhua S. Synthesis of titanium carbide nanoparticles by wire explosion process and its application in carbon dioxide adsorption // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 794. – P. 645 –653.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.299>
- [287] Kunkel C., Viñes F., Ramírez P. J., Rodriguez J. A., Illas F. Combining Theory and Experiment for Multitechnique Characterization of Activated CO₂ on Transition Metal Carbide (001) Surfaces // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2019. – Vol. 123(13). – P. 7567–7576. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12227>
- [288] Богданов С. П. Синтез карбида титана в присутствии йода // *Новые огнеупоры*. – 2015. – № 10. – С. 57 –62.

- [289] Онищенко Д. В., Рева В. П. Основы технологии механохимического синтеза карбида титана с участием различных углеродных компонентов // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46. – № 5. – С. 498–507.
- [290] Dyjak S., Norek M., Polański M., Cudziło S., Bystrzycki Dyjak J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 38. – P. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.004>
- [291] Ghosha S., Ranjan P., Kumaar A., Sarathi R., Ramaprabhu S. Synthesis of titanium carbide nanoparticles by wire explosion process and its application in carbon dioxide adsorption // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 794. – P. 645–653. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.299>
- [292] Mohazzab B. F., Jaleh B., Kakuee O., Fattah-alhosseini Mohazzab A. Formation of titanium carbide on the titanium surface using laser ablation in n-heptane and investigating its corrosion resistance // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 478. – P. 623–635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.259>
- [293] Bonis A. De, Santagata A., Galasso A., Laurita A., Teghil R. Formation of Titanium Carbide (TiC) and TiC@C core-shell nanostructures by ultra-short laser ablation of titanium carbide and metallic titanium in liquid // Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – Vol. 489. – P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.078>
- [294] Zhigach A. N., Leipunsky I. O., Kuskov M. L., Berezkin N. G., Afanasenkova E. S., Safronova O. A., Kudrov B. V., Lopez G. W., Skryleva E. A. Synthesis of pure titanium carbide and titanium carbide/hydride core-shell nanoparticles via the flow-levitation method, and their characterization // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 819. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153054>
- [295] Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Коржова В. В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана // Перспективные материалы. – 2016. – № 5. – С. 59–68.
- [296] Боровинская И. П., Игнатьева Т. И., Емельянова О. М., Вершинников В. И., Семенова В. Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра- и

нанодисперсного порошка TiC // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 11. С. 1343–1350.

[297] Tong L., Reddy R. G. Synthesis of titanium carbide nano –powders by thermal plasma // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52. – P. 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.02.033>

[298] Быстров Ю. А., Ветров Н. З., Лисенков А. А. Плазмохимический синтез карбида титана на медных подложках // Письма в Журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – № 15. – С. 33–39.

[299] Mojaki S. C., Mishra S. B., Mishra A. K. Synthesis, characterization and material properties of titanium carbide nanocomposite derived from biochar // Materials Letters. – 2020. – Vol. 264. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127317>

[300] Рева В. П., Онищенко Д. В., Чаков В. В., Воронов Б. А. Перспективные модификации углерода для механохимического синтеза карбида титана // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 445. – № 4. – С. 421–423.

[301] Yu J., Yu H., Gao J., Zhou L., Ding A., Gao X., Huang H., Gao S., Shah A., Dong X., Quan X. Synthesis and electrochemical activities of TiC/C core-shell nanocrystals // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 693. – P. 500–509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.232>

[302] Yu M., Zhang G., Saunders T. Wood-derived ultra-high temperature carbides and their composites: A review // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46(5). – P. 5536–5547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.104>

[303] Jiang S., Shao L., Fan T.-W., Duan J.-M., Chen X.-T., Tang B.-Y. Elastic and thermodynamic properties of high entropy carbide (HfTaZrTi)C and (HfTaZrNb)C from ab initio investigation // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46(10(A)). – P. 15104–15112. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.045>

[304] Frisk K. A revised thermodynamic description of the Ti–C system // Calphad. – 2003. – Vol. 27. – P. 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.01.004>

[305] Петрова Л.В. Структура и свойства карбида титана переменного состава: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.02.01. – Уфа, 1996. – 19 с.

- [306] Алымов М. И., Шустов В. С., Касимцев А. В., Жигунов В. В., Анкудинов А. Б., Зеленский В. А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 1–2. – С. 84–89.
- [307] Липатников В. Н., Коттар А., Зуева Л. В., Гусев А. И. Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 7. – С. 1332–1340.
- [308] Lee D. W., Alexandrovskii S. V., Kim B. K. Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide // Materials Letters. – 2004. – V. 58. – P. 1471–1474.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.011>
- [309] Li Z., Zhao S., Ritchie R. O., Meyers M. A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys // Progress in Materials Science. – 2019. – V. 102. – P. 296–345. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.003>
- [310] Chen J., Zhou X., Wang W., Liu B., Lv Y., Yang W., Xu D., Liu Y. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high temperature properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 760. – P. 15–30.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067>
- [311] Kashaev N., Ventzke V., Petrov N., Horstmann M., Zhrebtssov S., Shaysultanov D., Sanin V., Stepanov N. Fatigue behaviour of a laser beam welded CoCrFeNiMn-type high entropy Alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – V. 766. – №138358.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138358>
- [312] Meshkov E. A., Novoselov I. I., Shapeev A. V., Yanilkin A. V. Sublattice formation in CoCrFeNi high-entropy alloy// Intermetallics. – 2019. – V. 112. – №106542.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106542>
- [313] Yurchenko N. Y., Panina E. S., Zhrebtssov S. V., Tikhonovsky M. A., Salishchev G. A., Stepanova N. D. Microstructure evolution of a novel low-density Ti–Cr–Nb–V refractory high entropy alloy during cold rolling and subsequent annealing // Materials Characterization. – 2019. – V. 158. – №109980.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109980>

- [314] Zhou J., Zhang J., Zhang F., Niu B., Lei L., Wang W. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – P. 22014 – 22018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.100>
- [315] Harrington T. J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C. M., Dippo O. F., McElfresh C., Kaufmann K., Marina E., Borowski L., Hopkins P. E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D. W., Vecchio K. S. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 166. – P. 271 – 280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
- [316] Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J. P., Brenner D. W., Vecchio K. S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9. – P. 1 – 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
- [317] Sedegov A., Vorotilo S., Tsybulin V., Kuskov K., Moscovskikh D. Synthesis and study of high-entropy ceramics based on the carbides of refractory metals // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 558. – № 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012043>
- [318] Wei X. F., Liu J.-X., Li F., Qin Y., Liang Y.-C., Zhang G.-J. High entropy carbide ceramics from different starting materials // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39. – P. 2989 – 2994. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.006>
- [319] Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Ree M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – № 8609. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
- [320] Dusza J., Švec P., Girman V., Sedlák R., Castle E. G., Csanádi T., Kovalčíková A., Reece M. J. Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – P. 4303 – 4307. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.006>
- [321] Demirskyi D., Borodianska H., Suzuki T. S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasylyuk O. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 164. – P. 12 – 16. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>

[322] Li F., Lu Y., Wang X.-G., Bao W., Liu J.-X., Xu F., Zhanga G.-J. Liquid precursor-derived high-entropy carbide nanopowders // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45(17(A)). – P. 22437 – 22441.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.244>

[323] Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air // *Corrosion Science*. – 2019. – V. 153. – P. 327 – 332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>

[324] Tan Y., Chen C., Li S., Han X., Xue J., Liu T., Zhou X., Zhang H. Oxidation behaviours of high-entropy transition metal carbides in 1200 °C water vapor // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 816. – №152523.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152523>

[325] Chen H., Xiang H., Dai F.-Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y. High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. – V. 35(8). – P. 1700 – 1705.

<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.006>

[326] L. Feng, Fahrenholtz W. G., G. E Hilmas, Zhou Y. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 162. – P. 90 – 93.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>

[327] Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F. J. Low temperature synthesis of an equiatomic (TiZrHfVNb)₅ high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45(17(A)). – P. 21858–21863.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.195>

[328] Zhang Z., Fu S., Aversano F., Bortolotti M., Zhang H., Hu C., Grasso S. Arc melting: a novel method to prepare homogeneous solid solutions of transition metal carbides (Zr, Ta, Hf) // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 9316–9319.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.238>

[329] Predel B., Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B – Ba – C – Zr // *Landolt – Börnstein – Group IV Physical Chemistry*. – 1992. – V.

- [330] Predel B., Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B – Ba – C-Zr // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry.–1992.–V. 5B
- [331] Predel B., Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B-Ba – C-Zr // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry.–1992.–V. 5B
- [332] Predel B., Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B-Ba – C-Zr // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. – 1992. – V. 5B
- [333] Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. B-Ba – C-Zr // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. –1992. – V. 5B
- [334] Yang Y., Ma L., Gan G.-Y., Wang W., Tang B.-Y. Investigation of thermodynamic properties of high entropy (TaNbHfTiZr)C and (TaNbHfTiZr)N // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 788. – P. 1076 –1083.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.254>
- [335] X.-F. Wei, Qin Y., Liu J.-X., Li F., Liang Y.-C., Zhang G.-J. Gradient microstructure development and grain growth inhibition in highentropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40(4). – P. 935 – 941.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.034>
- [336] Yang Y., Wang W., Gan G. –Y., Shi X.-F., Tang B.-Y. Structural, mechanical and electronic properties of (TaNbHfTiZr)C high entropy carbide under pressure: Ab initio investigational // Physica B: Condensed Matter. – 2018. – V. 550. – P. 163–170.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
- [337] Kan W. H., Zhang, Yongmei, Tang, Xinhui, Lucey T., Proust G., Gan, Yixiang, Cairney J. Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix // Materialia. – 2020. – V. 9.–№100540. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100540>
- [338] Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.-Z., Chu Y. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – V. 102(7). – P. 4344 – 4352.
<https://doi.org/10.1111/jace.16295>

- [339] Wang, Y., Reece M. J. Oxidation resistance of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 193. – P. 86 – 90.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.10.038>
- [340] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.165>
- [341] 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.
<https://doi.org/10.1007/s10891-021-02276-y>
- [342] 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.
<https://doi.org/10.1134/S1063784220050205>
- [343] Pak A.Y. A Vacuum-Free Method for Producing Cubic Titanium Carbide in the Plasma of Low-Voltage Direct-Current Arc Discharge // *Technical Physics Letters*. – 2018. – V. 44. – P. 1192-1194. <https://doi.org/10.1134/S1063785019010152>
- [344] Kimoto T. Bulk and epitaxial growth of silicon carbide // *ScienceDirect of Materials* – 2016. – V. 62. – P. 329 – 351. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.018>
- [345] Hamid A.M. , Dimitrijević S., Han J., Haasmann D. Active defects in MOS devices on 4H –SiC: A critical review // *Microelectronics Reliability*.– 2016.–V.60– P.1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.microrel.2016.02.006>
- [346] Kovalčíková A., Sedláček J., Lenčák Z., Bystrický R., Dusza J. Oxidation resistance of SiC ceramics prepared by different processing routes // *Journal of the European Ceramic Society*.–2016. – V. – P. 3783 – 3793.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.016>

- [347] He Z., Tu R., Katsui H., Goto T. Synthesis of SiC/SiO₂ core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39(3). – P.2605 – 2610.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.025>
- [348] Moskovskikh D. O., Lin Y. Rogachev A.S, McGinn P. J., Mukasyan A. S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V.35. – P.477 – 486.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.014>
- [349] Suzuki H. Preparation of β –silicon carbide sintered ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. –1995. –V. 42. – P. 1 –5.
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01547-7](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01547-7)
- [350] Wei J. Fabrication of composite structure of carbon fibers and high-density SiC nanowires // *Physica E*. – 2009. –V. 41. – P. 1810–1813.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.07.004>
- [351] Hou X., Wang E., Fang Z., Chen J., Chou K.C. Characterization and properties of silicon carbide fibers with selfstanding membrane structure // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. –V. 649. – P. 135 –141.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.128>
- [352] Eom J. H., Kim Y.-W., Raju S.J., Eom H. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review// *Journal of Asian Ceramic Societies*. –2013. –V. 1 – P. 220 – 242. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.07.003>
- [353] Matizamhuka W. R. Gas transport mechanisms and the behaviour of impurities in the Acheson furnace for the production of silicon carbide // *Heliyon*. –2019. –V.5. – № e01535. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01535>
- [354] Wu R., Zhou K., Yue C. Y., Wei J., Pan Y. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials // *Progress in Materials Science*. –2015. – V.72. –P.1 –60. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.003>
- [355] Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства// *Успехи химии*. – 2009. – V.78. – С. 889 – 900.

- [356] Liang C.H., Meng G.W., Zhang L.D., Wu Y.C., Cui Z. Large –scale synthesis of b –SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles // *Chemical Physics Letters*.–2000.–V. 329.–P. 323 – 328.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01023-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01023-X)
- [357] Li X., Chen X., Song H. Synthesis of b –SiC nanostructures via the carbothermal reduction of resorcinol–formaldehyde/SiO₂ hybrid aerogels // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – P. 4661–4667. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3714-2>
- [358] Hao Y. –J., Jin G.-Q., Han X.-D., Guo X.-Y. Synthesis and characterization of bamboo-like SiC nanofibers // *Materials Letters*. –2006. –V. 60.–P. 1334–1337.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.115>
- [359] Liu S., Wang J. Room-temperature magnetic properties of SiC based nanowires synthesized via microwave heating method // *Physica E*.–2016.–V.81.–P. 268–274.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.03.029>
- [360] Luo X., Ma W., Zhou Y., Liu D., Yang B., Dai Y. Synthesis and Photoluminescence Property of Silicon Carbide Nanowires Via Carbothermic Reduction of Silica // *Nanoscale Research Letters*. –2010. –V. 5.–P. 252–256.
<https://doi.org/10.1007/s11671-009-9474-8>
- [361] Prakash J., Dasgupta K., Kumar B., Ghosh S. K., Chakravartty. Role of SiC nanowire coating on oxidation behavior of carbon fibers: Kinetic and thermodynamic study // *Surface & Coatings Technology*.–2014.–V. – P. 1– 10.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.019>
- [362] GE Y.-C., LIU Y.-q., WU S., WU H., MAO P.-l., YI M.-Z. Characterization of SiC nanowires prepared on C/C composite without catalyst by CVD // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – V. 25. –P. 3258–3264.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63962-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63962-0)
- [363] Qiang X., Li H., Zhang Y., Wang Z., Ba Z. Synthesis and toughening effect of SiC nanowires wrapped by carbon nanosheet on C/C composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 676. –P. 245– 250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.197>

- [364] Qiang X., Li H., Zhang Y., Tian S., Wei J. Synthesis of SiC/SiO₂ nanocables by chemical vapor deposition // *Journal of Alloys and Compounds*.–2013.–V. 572.–P. 107–109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.268>
- [365] Li W., Jia Q., Liu X., Zhang J. Large scale synthesis and photoluminescence properties of necklace-like SiC/SiO_x heterojunctions via a molten salt mediated vapor reaction technique // *Ceramics International*. –2016. V.43 – P.1 – 6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.044>
- [366] Drieux P., Chollon G., Jacques S., Couegnât G., Jouannigot S., Weisbecker P. Synthesis and characterization of monolithic CVD-SiC tubes // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2016. – V. 36. – P. 1873–1883. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.024>
- [367] Krasovskii V., Samokhin A. V., Kirpichev D. E., Sigalaev S. K., Sirotinkin V. P. Carbon forms, carbide yield and impurity-driven nonstoichiometry of plasma-generated β -silicon carbide nanopowders // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – V.253.– №123077. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123077>
- [368] Kwon S., Park Y., Ban W., Youn C., Lee S., Yang J., Jung D., Choi T. Effect of plasma power on properties of hydrogenated amorphous silicon carbide hardmask films deposited by PECVD // *Vacuum*.–2020. – V.174. – P.109187. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109187>
- [369] Czosnek C. , Bucko M. M., Janik J. F., Olejniczak Z., Bystrzejewski M., Łabedz O., Huczko A. Preparation of silicon carbide SiC-based nanopowders by the aerosol-assisted synthesis and the DC thermal plasma synthesis methods // *Materials Research Bulletin*. –2015. –V. 63. – P.164–172. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.003>
- [370] Liu X.-M., Yao K.-F. Large-scale synthesis and photoluminescence properties of SiC/SiO_x Nanocables // *Nanotechnology*. – 2005. – V.16.– P.2932–2935. <https://doi.org/10.1063/1.2749474>
- [371] Li Y.B., Xie S.S., Zou X.P., Tang D.S., Liu Z.Q., Zhou W.Y., Wang G. Large-scale synthesis of β -SiC nanorods in the arc-discharge // *Journal of Crystal Growth*.–2001.–V. 223.–P.125 –128. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/S0022-0248\(01\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00597-8)

- [372] Li Y., Xie S., Wei B., Lian G., Zhou W., Tang D., Zou X., Liu Z., Wang G. Aligned small α -SiC nanorods on β -SiC particles grown in an arc-discharge // *Solid State Communications*.–2001.–V. 119. – P.51 – 53.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00196-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00196-X)
- [373] Li Y., Xie S., Zhou W., Tang D., Zou X., Liu Z., Wang G. Nanographite ribbons grown from a SiC arc-discharge in a hydrogen atmosphere // *Carbon*.–2001.–V. 39.– P.615 – 628. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00002-1)
- [374] Rao N., Micheel B., Hansen D., Fandrey C., Bench M., Girshick S., Heberlein J., McMurry P. Synthesis of nanophase silicon, carbon, and silicon carbide powders using a plasma expansion process // *Materials Research Society*.–1995.–V. 10.–P.2073 – 2084.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2073>
- [375] Rai P., Kim Y.-S., Kang S.-K., Yu Y.-T. Synthesis of Nanosized Silicon Carbide through Non-Transferred Arc Thermal Plasma // *Plasma Chem Plasma Process*.–2012.– V. 32.–P.211–218. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/s11090-012-9353-4](https://doi.org/10.1007/s11090-012-9353-4)
- [376] Tong L., Reddy R. G. Thermal plasma synthesis of SiC nano-powders/nano-fibers // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – V. 41. – P.2303–2310.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.04.021>
- [377] Yu I.K., Rhee J.H., Cho S., Yoon H.K. Design and installation of DC plasma reactor for SiC nanoparticle production // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 386–388. – P.631–633. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.230>
- [378] Pei B., Zhu Y., Yuan M., Huang Z., Li Y. Effect of in situ grown SiC nanowires on microstructure and mechanical properties of C/SiC composites // *Ceramics International*. –2014. –V.140. –P.5191–5195. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.077>
- [379] Clade J., Seider E., Sporn D. A new type of precursor for fibers in the system Si–C// *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005.– V. 25.– P.123–127.
- [380] Chu Z., He R., Zhang X., Cheng H., Li X., Wang Y. Hydrogen adsorption properties of polymer-derived nanoporous SiC_x fibers // *International journal of hydrogen energy*.– 2010.–V. 35.–P.3165 – 3169.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.075>

- [381] Ahmad M., Akhter J.I., Ali G., Akhter M. In-situ synthesis of oxygen free SiC fibers and ropes by electron beam melting // *Materials Letters*. –2007. –V. 61–P.956–959. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.023>
- [382] Chiew Y. L., Cheong K.Y. A review on the synthesis of SiC from plant-based biomasses // *Materials Science and Engineering*. –2011. –V. В 176. –P.951–964. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.037>
- [383] Авров Д.Д., Дорожкин С.И., Лебедев А.О., Таиров Ю.М. Образование доменов при синтаксическом срастании политипов карбида кремния // *Физика и техника полупроводников*. – 2007. –Т. 41–В. 12– С. 1409 – 1413.
- [384] Авров Д.Д., Булатов А.В., Дорожкин С.И., Лебедев А.О., Таиров Ю.М. Фадеев. О механизмах образования дефектов в слитках карбида кремния политипа 4Н // *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т.45. – В. 3. – С. 289 – 294.
- [385] Карачинов В.А. Отрицательные кристаллы карбида кремния // *Журнал технической физики*. – 2002. –Т. 72.–В.4.– С. 60 – 65.
- [386] Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Анфилогов В.Н. Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе Si-C-O в процессе карботермического синтеза карбида кремния // *Доклады академии наук*. – 2019.–Т. 484. –№5.–С. 559 – 562.
- [387] Chiu S.-C., Huang C.-W., Li Y.-Y. SiC Nanowires by a Catalyst-Free Arc-Discharge Method // *Jornal of Physical Chemistry*. –2007. – V. 111.– № 28. <https://doi.org/10.1021/jp0687192>
- [388] Dai J.X. et al. Synthesis of high crystalline beta SiC nanowires on a large scale without catalyst // *Ceramics International*. – 2015. – V.41. P.9637 – 9641. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.028>
- [389] Yu M., Zhang G.-j., Saunders T. Wood-derived ultra-high temperature carbides and their composites: A review // *Ceramics International*. –2020. –V. 46. –P.5536–5547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.104>
- [390] Yang W., Araki H., Thaveethavorn S., Suzuki H., Noda T. In situ synthesis and characterization of pure SiC nanowires on silicon wafer // *Applied Surface Science*. – 2005.–V. 241.– P. 236 – 240. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.039>

- [391] Zhang X., Zhao S., Liu., Xu Z., Shao H., Qiao G. Review on Brazing of High Volume Fraction SiCp/Al Composites for Electronic Packaging Applications // *Rare Metal Materials and Engineering*.– 2017. –V.46(10). P. 2812 – 2819.
[https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30012-2](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30012-2)
- [392] Коновалов А. В., Смирнов С. В. Современное состояние и направления исследований металломатричных композитов системы Al/SiC // *Конструкции из композиционных материалов*.– 2015. –№ 1(137). – С. 30 – 35.
- [393] Pak A. Y., Zakharova A. A., Shklyar A. V., Pak T. A. Visual and cognitive analysis on multivariate data for characterizing Al/SiC metal matrix composites // *Light and Engineering*. –2019.– V. 27.– №5.– P. 72 – 81.
- [394] Nardelli A., Deuschle E., Azevedo L.D., Pessoa N. J. L., Ghisi E. Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.– 2017.– №75.– P. 368–379.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.002>
- [395] Luo X. , Hu R., Liu S., Wang K. Heat and fluid flow in high-power LED packaging and applications // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2016. – №56. – P. 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.05.003>
- [396] Mizuuchi K., Inoue K., Agari Y., Nagaoka T., Sugioka M., Tanaka M., Takeuchi T., Tani J.-i., Kawahara M., Makino Y., Ito M. Processing of Al/SiC composites in continuous solid–liquid co-existent state by SPS and their thermal properties // *Composites: Part B*.– 2012.– №43.– P. 2012–2019.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.004>
- [397] Li S., Xiong D., Liu M., Bai S., Zhao X. Thermophysical properties of SiC/Al composites with three dimensional interpenetrating network structure // *Ceramics International*.– 2014.– № 40. –P. 7539–7544.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.105>
- [398] Teng F., Yu K., Luo J., Fang H., Shi C., Dai Y.-l., Xiong H. Microstructures and properties of Al–50% SiC composites for electronic packaging applications // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. –2016. –№26. –P. 2647–2652.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64358-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64358-3)

- [399] Guo H., HA Y.-Y., Zhang X.-m., Ja C., Xu J. Microstructure and thermophysical properties of SiC/Al composites mixed with diamond // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. –2015. – №25. – P. 170–174.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63592-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63592-0)
- [400] Chu K., Jia C., Tian W., Liang X., Chen X., Guo H. Thermal conductivity of spark plasma sintering consolidated SiCp/Al composites containing pores: Numerical study and experimental validation // Composites: Part A. – 2010. – №41. – P. 161–167.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.001>
- [401] Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Шавнёв А.А., Няфкин А.Н., Чибиркин В.В., Елисеев В.В. Свойства и применение высоконаполненного металломатричного композиционного материала Al-SiC // Вестник нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. –2011. – №3(1). – С. 56-59.
- [402] Lee H. S., Jeon K. Y., Kim H. Y., Hong S. H. Fabrication process and thermal properties of SiCp/Al metal matrix composites for electronic packaging applications // Journal of materials science. –2000. –№35. – P. 6231 – 6236.
<https://doi.org/10.1023/A:1026749831726>
- [403] Zhang Q., Wu, Gaohui, Jiang, Longtao, Luan, Bofeng . Thermal properties of a high volume fraction SiC particle-reinforced pure aluminum composite // Physica status solidi. (a). –2005. – №. 202(6). – P. 1033 – 1040.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200420022>
- [404] Lee H. S., Hong S. H. Pressure infiltration casting process and thermophysical properties of high volume fraction SiCp/Al metal matrix composites // Materials Science and Technology. –2003. – №19 (8). –P. 1057 – 1064.
<https://doi.org/10.1179/026708303225004396>
- [405] Liu J., Zheng Z., Wang J., Wu Y., Lü L. Pressureless infiltration of liquid aluminum alloy into SiC preforms to form near-net-shape SiC/Al composites // Journal of Alloys and Compounds. –2008. – №465. – P.239 – 243.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.055>
- [406] Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review //Sci. Total Environ.–2019.–V. 672.–P. 951–989.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337>

[407] Reijnders L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review // *Resources, Conservation and Recycling*.–2005.–V. 43.–P. 313–336.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.06.007>

[408] Tang L., Huang H., Hao H., Zhao K. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal // *Journal of Electrostatics*.–2013.–V. 71.–P. 839–847.

<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.06.007>

[409] Messerle V. E., Mosse A. L., Ustimenko A. B. Processing of biomedical waste in plasma gasifier // *Waste Management*.–2018.–V. 79.–P. 791–799.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.048>

[410] Cheng T., Chu J., Tzeng C., and Chen Y. Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology // *Waste Management*.–2002–V. 22. –P. 485–490.

[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00043-5)

[411] Wu A., Li X., Chen L., Zhu F., Zhang H., Du C., Yan J. Utilization of waste rapeseed oil by rotating gliding arc plasma // *International Journal of Hydrogen Energy*.–2015.–V. 40.–P. 9039–9048. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.158>

[412] Mohsenian S., Esmaili M. S., Shokri B., Ghorbanalilu M. Physical characteristics of twin DC thermal plasma torch applied to polymer waste treatment // *J. Electrostat.* – 2015. – V. 76. – P. 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2015.06.004>

[413] Bazargan A. McKay G. A review – Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 195–196, p – P. 377 – 391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.077>

[414] Li T., Watanabe T., Ochi K., Otsuki K. Liquid waste decomposition by long DC arc under atmospheric pressure // *Chem. Eng. J.* – 2013.– V. 231. – P. 155 – 162. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.003>

[415] Du C. Gasification of corn cob using non-thermal arc plasma // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40 (37). – P. 12634 – 12649. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.111>

- [416] Matsumaru K., Fukuyama H., Susa M., Nagata K. Evaporation from synthetic incinerator ashes melted by plasma arc // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 316 (1–2). – P. 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00398-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00398-8)
- [417] Inaba T., Nagano M., Endo M. Investigation of plasma treatment for hazardous wastes such as fly ash and asbestos // *Electr. Eng. Japan*. –1999. – V. 126 (3). – P. 73 – 82. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6416\(199902\)126:3<73::AID-EEJ8>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6416(199902)126:3<73::AID-EEJ8>3.0.CO;2-J)
- [418] Yugeswaran S., Ananthapadmanabhan P. V., Kobayashi A., Lusvarghi L., Transferred arc plasma processed mullite from coal ash and bauxite // *Ceram. Int*. – 2011. – V. 37 (8). – P. 3437–3444, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.135>
- [419] Li J., Liu K., Yan S., Li Y., Han D. Application of thermal plasma technology for the treatment of solid wastes in China: An overview // *Waste Manag.* – 2016. – V. 58. – P. 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.011>
- [420] Gomez E., Rani D. A., Cheeseman C. R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A. R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 161 (2 – 3). – P. 614 – 626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.017>
- [421] Ho G. S., Faizal H. M., Ani F. N. Microwave induced plasma for solid fuels and waste processing: A review on affecting factors and performance criteria // *Waste Manag.* – 2017. – V. 69. – P. 423 – 430. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.015>
- [422] Qiu J.-S. Preparation of fullerenes using carbon rods manufactured from Chinese hard coals // *Fuel*. –2000. – V. 79 (11). – P. 1303 – 1308. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00281-1)
- [423] Deng J., You Y., Sahajwalla V., Joshi R. K. Transforming waste into carbon-based nanomaterials // *Carbon*. – 2016. – V. 96. – P. 105 – 115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.033>
- [424] Luo Y., Zheng S., Ma S., Liu C., Ding J., Wang X. Novel two-step process for synthesising β -SiC whiskers from coal fly ash and water glass // *Ceram. Int*. – 2018. – Vol. 44. – P.10585 – 10595. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.082>
- [425] Hongjie W., Yonglan W., Zhihao J. SiC powders prepared from fly ash // *J. Mater. Process. Technol.* – 2001. – V. 117. – P. 52 – 55.

[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01151-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01151-7)

[426] Larionov K.B., Gromov A.A. Non-isothermal oxidation of coal with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ additives // *Int. J. Coal Sci. Technol.* – 2019. – V. 6 (1). – P. 37 – 50.

<https://doi.org/10.1007%2Fs40789-018-0229-y>

[427] Larionov K.B., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Gubin V.E. Effect of an Initiating Additive of CuSO_4 on Changes in the Characteristics of Brown Coal Oxidation and Pyrolysis // *Solid Fuel Chemistry.* – 2019. – V. 53 (2). – P. 120 – 127.

<https://doi.org/10.3103%2FS036152191901004X>

[4128] Jiang W., Nadeau G., Zaghib K., Kinoshita K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite – effect of particle size // *Thermochim. Acta.* – 2000. – V. 351. – P. 85 – 93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00416-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00416-0)

[429] Yang T. Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkali-activated fly ash/slag pastes // *Cement and Concrete Research.* – 2018. – V. 109. – P. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.008>

[430] Lim C. S., Kim. C. J., Auh K. H.. Columnar inter-grains and toughening of SiC – AlN ceramics induced by addition of α - SiC // *Materials Letters.* 2000. – V. 45. – P. 101–106. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(00\)00084-7](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(00)00084-7)

[431] Пак А.Я., Мамонтов Г.Я., Губин В.Е. Получение керамики на основе карбида кремния из золошлаковых отходов // *Письма в журнал технической физики.* – 2020. Т. 46 (14). – С.21-24

[432] Pak A.Y., Mamontov G. Y., Slyusarskiy K. V., Larionov K. B., Yankovsky S. A., Gvozdyakov D.V., Gubin V. E., Martynov R. Ash waste utilization via direct current arc plasma with production of SiC and AlN // *Waste and Biomass Valorization.* – 2021. – V.12. – P. 5689 – 5700. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01399-w>

[433] Pak A. Ya., K.B. Larionov, A. P. Korchagina, T. Yu. Yakich, Yankovsky S. A., Gubin V. E., Slyusarskiy K. V., Gromov A. A. Advanced Arc Plasma Synthesis of Biomimetic Silicon Carbide Using Charcoal and Silicon Dioxide in Air // *Waste and Biomass Valorization.* – 2021. – V. 13. – P. 107–115.

<https://doi.org/10.1007/s12649-021-01517-8>.

- [434] Pak A. Ya., Larionov K.B., Korchagina A. P., Yakich T. Yu., Nalivaiko A. Yu., Gromov A.A. Silicon carbide obtaining with DC arc-discharge plasma: synthesis, product characterization and purification // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 271. – No.124938. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124938>
- [435] Pak A.Ya., Bolatova Zh., Nikitin D.S., Korchagina A. P., Kalinina N. A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasmate // *Waste Management*. – 2022. – No. 144. – P.263-271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.002>.
- [436] 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. 20.
- [437] 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. <https://doi.org/10.3103/S1063457618030012>
- [438] 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.
- [439] Pak A.Ya., Larionov K.B., Kolobova E.N., Slyusarskiy K.V., Bolatova J., Yankovsky S.A., Stoyanovskii V.O., Vassilyeva Yu.Z., Gubin V.E. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – V. 227. – No. 107111. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107111>
- [440] Pak A.Ya., Rybkovskiy D.V., Vassilyeva Yu.Z., Kolobova E.N., Filimonenko A.V., Kvashnin A.G. Efficient Synthesis of WB₅–x–WB₂ Powders with Selectivity for WB₅–x Content // *Inorganic Chemistry*. – 2022. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03880

Приложение 1. Копии полученных патентов и авторских свидетельств



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2746673

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА,
СОДЕРЖАЩЕГО ОДНОФАЗНЫЙ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ КАРБИД СОСТАВА Ti-Nb-
Zr-Hf-Ta-C С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ**

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Пак Александр Яковлевич (RU), Мамонтов Геннадий
Яковлевич (RU), Гринчук Павел Семенович (BY)*

Заявка № 2020133283

Приоритет изобретения 09 октября 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 апреля 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 09 октября 2040 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2687423

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ
КАРБИДА ТИТАНА

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Томский
политехнический университет" (RU)*

Автор: *Пак Александр Яковлевич (RU)*

Заявка № 2018130646

Приоритет изобретения 26 сентября 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 мая 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 26 сентября 2038 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2686897

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА НА
ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Томский
политехнический университет" (RU)*

Автор: *Пак Александр Яковлевич (RU)*

Заявка № 2018130644

Приоритет изобретения 24 августа 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 мая 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 24 августа 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2716694

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА,
СОДЕРЖАЩЕГО КАРБИД МОЛИБДЕНА**

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Автор: *Пак Александр Яковлевич (RU)*

Заявка № 2019115985

Приоритет изобретения 24 мая 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 13 марта 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 24 мая 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2700596

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА НА
ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА**

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Мартынов Роман Сергеевич (RU), Пак Александр
Яковлевич (RU), Мамонтов Геннадий Яковлевич (RU)*

Заявка № 2019111857

Приоритет изобретения 19 апреля 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 сентября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 апреля 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 191334

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА НА
ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Томский
политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Пак Александр Яковлевич (RU),
Васильева Юлия Захаровна (RU)*

Заявка № 2019111856

Приоритет полезной модели 19 апреля 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 01 августа 2019 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 19 апреля 2029 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивалиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018664326

Управление системой позиционирования электродов
дугового плазмохимического реактора постоянного тока

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Пак Александр Яковлевич (RU),
Герасимов Роман Дмитриевич (RU)*



Заявка № 2018661723

Дата поступления 25 октября 2018 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 14 ноября 2018 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018665589

Управление и мониторинг режимов работы дугового
плазмохимического реактора постоянного тока

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Пак Александр Яковлевич (RU), Герасимов Роман
Дмитриевич (RU), Болотникова Ольга Александровна (RU)*



Заявка № 2018663270

Дата поступления 27 ноября 2018 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 06 декабря 2018 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021662706

Управление и мониторинг параметров рабочего цикла
двухосевого электродугового реактора в
автоматическом и ручном режимах

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Герасимов Роман Дмитриевич (RU), Васильева
Юлия Захаровна (RU), Пак Александр Яковлевич (RU)*



Заявка № 2021661866

Дата поступления 29 июля 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 03 августа 2021 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат: 82265CF50E14E5F9A26080209A118
Владелец: Ивлиев Григорий Петрович
Действителен с 15.01.2021 по 15.01.2038

Г.П. Ивлиев

Приложение 2. Копии актов внедрения результатов работ



Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 027000890168,
VKR/KPP (Code of Reason for Registration):
7018007264/701701001, BIK 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН-УО 37 7018007264/701701001, БИК 016902004



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по управлению образовательной деятельностью
Томского политехнического университета

М.А. Соловьев

2022 г

АКТ

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационной работы Пак А.Я. на тему «Закономерности и характеристики процессов получения керамических материалов на основе карбидов в условиях воздействия атмосферной электродуговой плазмы» в учебной и научной деятельности Томского политехнического университета.

Предложенные в работе электродуговой метод, устройства для его реализации, компоненты вспомогательных устройств регистрации параметров рабочего цикла, систем автоматизации, разработанное программное обеспечение используются при освоении учебной программы студентов в рамках дисциплин «УИРС», «НИРС», обучающихся по ряду направлений подготовки бакалавров и магистров: «Физика», «Электроэнергетика и электротехника», «Теплоэнергетика и теплотехника», «Автоматизация технологических процессов и производств», «Мехатроника и робототехника», «Дизайн».

Под руководством Пак А.Я. в качестве научного руководителя выполнено 3 магистерские диссертации, 3 бакалаврские выпускные квалификационные работы с использованием результатов диссертационного исследования.

Начальник учебно-методического управления

М.А. Александрова

**Сибирский БИОУГОЛЬ®**

ИНН 7017432114 КПП 402701001

Юридический адрес: РФ, 248000, Калужская область,
г. Калуга, ул. Воскресенская, д. 33, офис 301

**Акт о внедрении
результатов диссертационной работы А.Я. Пак на тему
«Закономерности и характеристики процессов получения керамических
материалов на основе карбидов в условиях воздействия атмосферной
электродуговой плазмы»**

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования А.Я. Пак на тему «Закономерности и характеристики процессов получения керамических материалов на основе карбидов в условиях воздействия атмосферной электродуговой плазмы» при проведении работ в рамках договора №25003 от 16.12.2019 г. между ООО «Сибирский биоуголь» и Томским политехническим университетом, а также при составлении планов проектов инновационного развития ООО «Сибирский биоуголь».

Представленные в работе данные показывают возможность реализации синтеза карбидов металлов и неметаллов с использованием в качестве источника углерода сырья растительного происхождения, в частности древесины. Получаемые таким подходом материалы характеризуются признаками биоморфной структуры, содержат кристаллические фазы графита и карбидов металлов и неметаллов.

Директор ООО «Сибирский биоуголь»
д.т.н., профессор



Гаспарян Г.Д.
М.П.

