

УДК 66.091.3

**ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАРБИДОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ**А.А. Гумовская, А.И. Кокорина, П.Н. Кононенко

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aag109@tpu.ru

**PRODUCTION OF MULTICOMPONENT CARBIDES FROM METAL OXIDES BY ELECTRIC ARC-
DISCHARGE METHOD**A.A. Gumovskaya, A.I. Kokorina, P.N. Kononenko

Scientific Supervisor: Ph.d. A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aag109@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we describe the results of the synthesis of a solid solution of $TiZrNbHfTaC_5$ multicomponent carbide using a direct current plasma arc discharge in open air. The implementation of the synthesis is possible due to the rapid generation of carbon monoxide. Powders of TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , HfO_2 , and Ta_2O_5 metal oxides were taken as precursors.*

Введение. Сегодня изучение ультратугоплавких материалов широко распространено в мировых исследованиях, и их получение является одной из важнейших задач современного материаловедения. К числу ультратугоплавких материалов относятся многокомпонентные твердые растворы на основе переходных металлов IV и V групп и углерода. Данные материалы обладают такими свойствами, как высокая твердость, тепло- и электропроводность [1]. Благодаря сочетанию металлических и керамических свойств, рабочие температуры карбидов переходных металлов достигают экстремальных значений (выше 3000°C [2]), также данные материалы могут выдерживать высокие механические нагрузки, высокоинтенсивное излучение, тепловые потоки высокой плотности. В последние годы активно ведутся исследования в области многокомпонентных (многофазных) и однофазных высокоэнтропийных карбидов. Ввиду наличия в их составе отдельных карбидов металлов, каждый из которых является ультратугоплавким материалом, следует ожидать новых результатов в области создания материалов для экстремальных условий на основе многокомпонентных карбидов металлов. Распространённым методом получения многокомпонентных карбидов является метод искрового плазменного спекания [3-5]. В качестве исходного сырья может быть использована смесь карбидов металлов, гомогенизированная в шаровой мельнице. Также для синтеза методом искрового плазменного спекания требуются высокое давление более 50 МПа и высокие температуры свыше 2000 °С. Поэтому данный метод является энергозатратным и требующим большого количества технологических операций. В этой связи существует необходимость поиска более простого и энергоэффективного метода синтеза ультратугоплавких многокомпонентных твердых растворов.

Плазменный электродуговой метод является полезным инструментом для осуществления синтеза различных материалов, в частности, углеродных наноструктур и ультратугоплавок карбидов металлов [6-8]. Природа плазмы подразумевает достижение высоких температур с высокой скоростью. Развивается активно направление синтеза, связанное с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде при нормальных условиях [6-8]. Реализация синтеза на открытом воздухе избавляет от необходимости использования вакуумного оборудования, в том числе каскада вакуумных насосов, защитных инертных газов, что делает безвакуумный плазменный электродуговой метод более простым и энергоэффективным.

Целью данной работы является получение многокомпонентного карбида TiZrNbHfTaC_5 из оксидов металлов плазменным безвакуумным электродуговым методом и изучение фазового состава и морфологии частиц продукта синтеза.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования были проведены на лабораторном стенде, принцип работы и схема которого описаны в ранее опубликованной работе [9]. Основными элементами являются силовой источник питания и графитовые электроды. Анод выполнен в форме стержня диаметром 8 мм, катод в форме тигля с внутренним диаметром 16 мм. В качестве исходного сырья были взяты коммерческие порошки оксидов металлов HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 чистотой не хуже 99.9% (Rare Metals Corp., Russia) со средним размером частиц до 10 мкм и рентгеноаморфный углерод чистотой не хуже 99% (Hi-Tech Carbon Corp., China). Смесь оксидов металлов и углерода была гомогенизирована в шаровой мельнице Mixer/Mill 8000M Horiba Scientific в течение 6 часов. Разряд поджигался внутри полого катода, выполненного в форме тигля. Эксперимент был проведен при силе тока 200 А и длительности горения разряда от 15 с до 30 с. Количественный рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$). Просвечивающая электронная микроскопия была проведена на микроскопе JEOL JEM 2100F. Растровая электронная микроскопия была проведена на микроскопе Tescan Vega 3 SBU.

Результаты. Продуктом синтеза является порошок, содержащий несколько кристаллических фаз с кубической решеткой, в том числе многокомпонентный высокоэнтропийный карбид TiZrNbHfTaC_5 . По данным растровой электронной микроскопии, размер частиц продукта синтеза составляет десятки микрон. На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифрактометрии. Идентифицируется несколько кубических фаз твердого раствора с решетками типа NaCl, а также дифракционные максимумы исходных оксидов. Судя по параметрам решеток полученных кристаллических фаз, в составе продуктов синтеза может присутствовать фаза высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 . Результаты рентгеновской дифрактометрии подтверждаются данными растровой и просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом: в частицах продукта синтеза можно одновременно идентифицировать все химические элементы соединения TiZrNbHfTaC_5 .

Заключение. В результате проведенных экспериментальных исследований была показана возможность синтеза многокомпонентного карбида TiZrNbHfTaC_5 из оксидов металлов безвакуумным плазменным электродуговым методом. Был проведен качественный рентгенофазовый анализ, и изучена морфология частиц на просвечивающем электронном микроскопе и растровом электронном микроскопе. Было установлено, что с использованием в качестве исходного сырья смеси оксидов металлов, используемым безвакуумным электродуговым методом можно получить продукт синтеза, содержащий

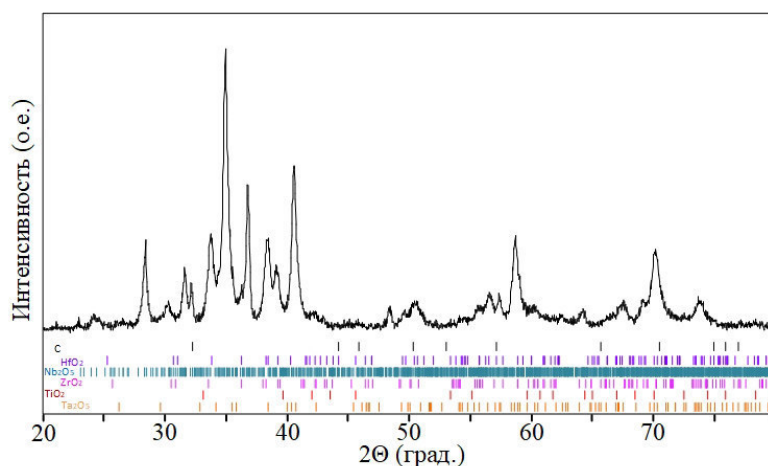


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифрактометрии

несколько кубических фаз, в том числе фазу высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 с кубической решеткой типа NaCl.

Благодарности: в работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations // *Comput. Mater. Sci.* – 2008. – № 44. – P. 411.
2. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // *Soc. Interface.* – 2007. – № 16. – P. 30.
3. Demirskyi D. Synthesis and high-temperature properties of medium-entropy (Ti,Ta,Zr,Nb)C using the spark plasma consolidation of carbide powders // *Open Ceramics.* – 2020. – № 2. – P. 100015.
4. Wei X.-F., High entropy carbide ceramics from different starting materials // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2019. – № 39. – P. 2989–2994.
5. Li Z., Phase, microstructure and related mechanical properties of a series of (NbTaZr)C-Based high entropy ceramics // *Ceramics International.* – 2021. – № 47. – P. 14341-14347.
6. Li N., Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism // *Carbon.* – 2020. – № 48. – P. 1580-1585.
7. Berkman J.A. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere // *Diamond & Related Materials.* – 2015. – № 55. – P. 12–15.
8. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I., Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2020. – № 93. – P. 105343.
9. Pak A.Ya., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., Vassilyeva Yu..Z., Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC_5 in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceramics International.* – 2022. – № 48. – P. 3818-3825.