

УДК 66.091.3,533.9

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В ДУГОВОМ РЕАКТОРЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2023 г. А. А. Гумовская^{1, 2, *}, В. В. Шеховцов¹, А. Я. Пак², Р. Д. Герасимов^{1, 2},
О. Г. Волокитин¹, Г. Я. Мамонтов²

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Соляная пл., 2, Томск, 634003 Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: aag109@tpu.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Выполнен синтез карбида титана в дуговом реакторе атмосферного давления при воздействии плазменной струи на шихту стехиометрического состава $Ti : C \sim 1 : 1.05$. Установлены зависимости фазового состава синтезируемого порошка TiC от продолжительности нахождения шихты под воздействием потока термической плазмы, а также от силы тока в диапазоне 40–120 А, подаваемого на электродуговую плазмотрон. Полученные при оптимальном режиме синтеза порошки характеризуются кубической фазой карбида титана, фракционный состав представлен полидисперсными частицами с ярко выраженными агломератами размером порядка 50–100 мкм; при этом поверхность агломератов представлена уплотненной коркой с перфорацией (диаметр пор не превышает 2 мкм).

Ключевые слова: карбид титана, плазменный реактор, плазмотрон, безвакуумный метод, дисперсный порошок

DOI: 10.31857/S0002337X23050044, **EDN:** QFIDNB

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы карбиды металлов все чаще используют в качестве замены привычных материалов во многих областях промышленности. Карбид титана TiC — тугоплавкий (температура плавления 3200°C), сверхтвердый (твердость 32 ГПа), жаропрочный, каталитически активный, химически инертный, коррозионно- и износостойкий материал [1]. Его используют при изготовлении селективных газовых фильтров для улавливания углекислого газа, для создания конденсаторов с высокой плотностью энергии, в датчиках газа, фотокатализе, для создания функциональной и конструкционной керамики [2–8]. Получают TiC такими методами, как карботермическое восстановление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электровзрыв проводников, методы лазерной абляции, плазменные методы [4–6, 9–11]. Как правило, все методы предусматривают наличие газовой или жидкой защитной инертной среды, что позволяет защитить шихту и продукт синтеза от окисления кислородом воздуха. В данной работе эксперименты выполнены в атмосфере азота.

Целью данной работы является синтез порошка карбида титана в дуговом реакторе при атмосферном давлении; выявление параметрических характеристик процесса, влияющих на фазовый состав и морфологию частиц синтезируемого порошкового материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовались порошки титана (чистота $\geq 99.9\%$, средний размер частиц ≤ 10 мкм (Rare Metals corp., Russia)) и субмикронного углерода (чистота $\geq 99.0\%$, средний размер частиц ≤ 1 мкм (Hi-tech Carbon Co, China)). Для экспериментов готовилась эквимольная смесь, которая смешивалась в шаровой мельнице (Mill 8000M Horiba Scientific) в течение 30 мин с использованием размольного стакана и мелющих тел (шаров) из диоксида циркония.

Экспериментальные исследования проводились на оригинальном дуговом реакторе, предназначенном для нагрева, плавления, испарения и конденсации материалов (жидких, твердых и смесей на их основе) различного химического состава [12]. Дуговой реактор содержит: генератор

термической плазмы с вынесенным разрядом (плазмотрон ВПР-410), водоохлаждаемую камеру объемом $7 \times 10^{-3} \text{ м}^3$, систему подачи плазмообразующего газа (баллон азота, ротаметр ZYIA 2–10 л/мин); газоанализатор “Тест-1”. Принцип действия реактора основан на генерации потока термической плазмы между плазменным генератором, который выступает катодным узлом, и графитовым тиглем, являющимся анодным узлом, в который закладывается шихта. Объем графитового тигля составляет $1.2 \times 10^{-5} \text{ м}^3$. Для исключения формирования оксидной фазы на первом (подготовительном) этапе проводится закачка азота в рабочую зону реактора, контроль газовой среды осуществляется газоанализатором “Тест-1”. Затем осуществляется запуск плазмотрона с заданными параметрами (сила тока, расход плазмообразующего газа). Для исключения выдувания шихты из графитового тигля прессованную графитовую бумагу толщиной 2 мм устанавливали поверх засыпанной шихты в графитовый тигель. Во всех экспериментах масса шихты составляла 0.5 г.

В табл. 1 представлены параметры работы дугового реактора при синтезе карбида титана (сила тока I , напряжение U , мощность P , температура T внешней стенки графитового тигля на момент отключения плазмотрона). Расход плазмообразующего газа — азота — во всех экспериментах состав-

Таблица 1. Режимы работы дугового реактора

Режим	I , А	U , В	P , кВт	T , К
1	40	147	5.9	1675
2	60	140	8.4	1751
3	80	120	9.6	1823
4	100	110	11.0	1912

лял 0.4 г/с. В качестве варьируемых параметров выбраны: сила тока 40–100 А, время теплового воздействия 10–30 с. На каждую конфигурацию проводилось по три эксперимента для набора статистических данных.

Состав газовой фазы является одним из важных параметров в зоне синтеза карбида титана, т.к. основа рассматриваемого метода — отсутствие вакуума. На рис. 1 представлен состав газовой среды в рабочем объеме реактора при синтезе карбида титана (режим 4, табл. 1). В данной работе степень диссоциации xd и ионизации xj плазмообразующего газа, а также влияние этих параметров на синтез карбида титана не учитывали. Стоит отметить, что степень xd и xj азота при рассматриваемых температурах (плазменная струя $\sim 10000 \text{ К}$) не превышает ≤ 0.1 .

Как следует из рис. 1, для полной продувки дугового реактора требуется $\sim 110 \text{ с}$, концентрация

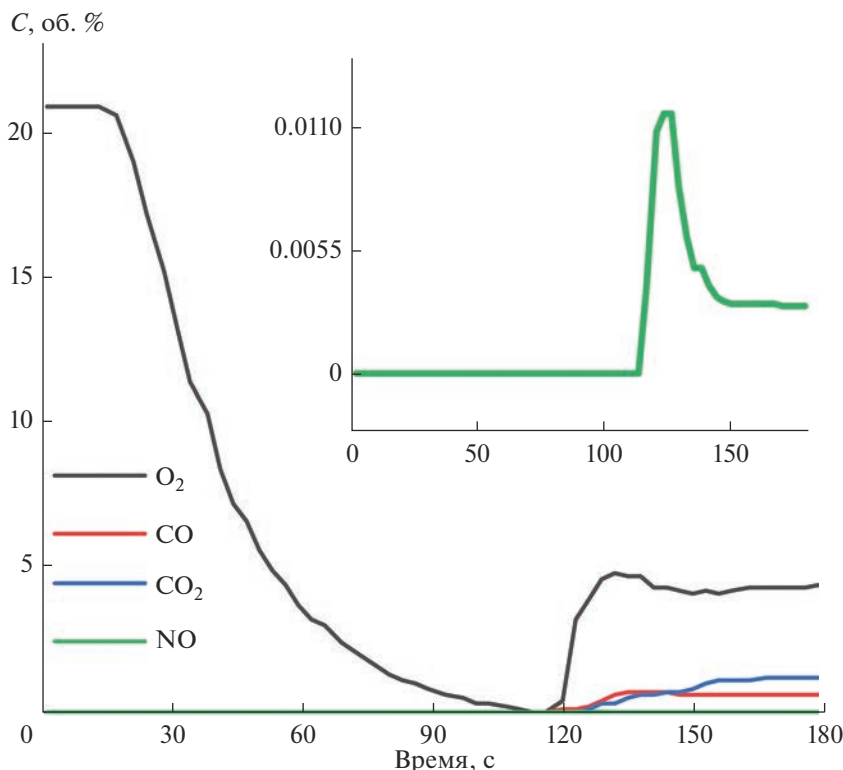


Рис. 1. Состав газовой среды в рабочем объеме дугового реактора (режим 4, табл. 1).

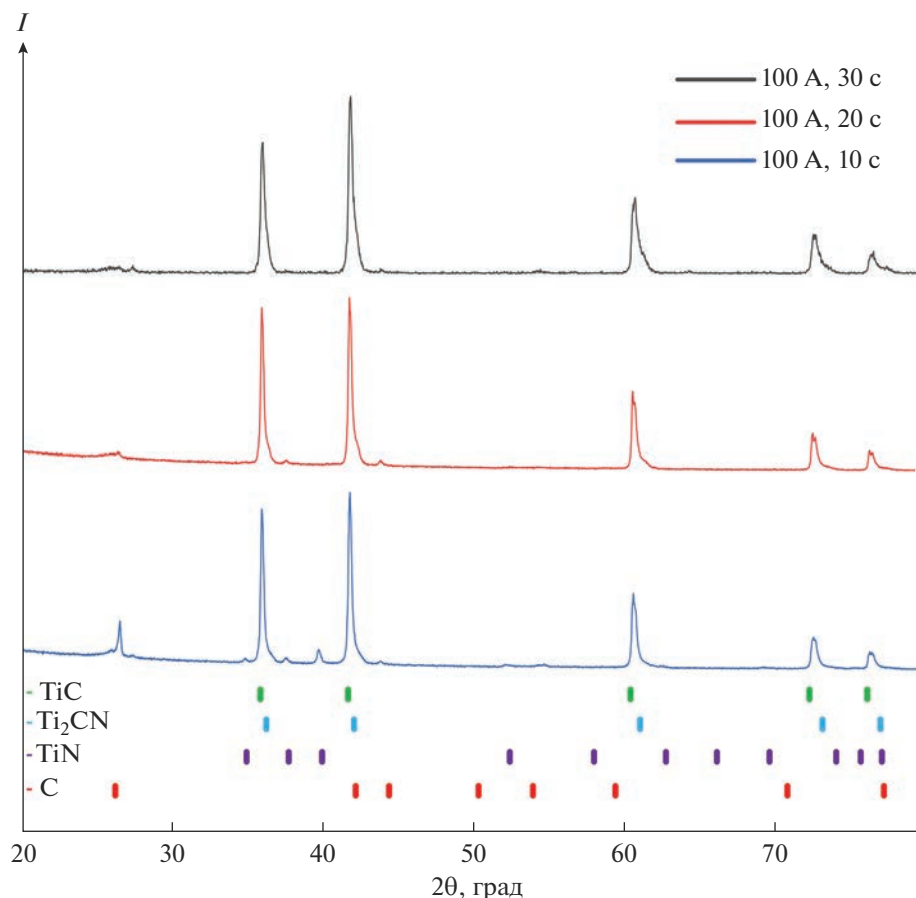


Рис. 2. Типичные картины рентгеновской дифракции порошков, полученных при варьировании времени плазменного воздействия от 10 до 30 с.

кислорода стремится к нулю. При запуске электродугового плазмотрона в зоне реакции образуется до 5 об. % O_2 . Также присутствуют следы NO и CO (до 0.7 об. %), которые переходят в диоксид углерода (до 1.2 об. %).

Синтезированные продукты исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, стандартное программное обеспечение Shimadzu); сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп Tescan Vega 3 SBU, оснащенный приставкой Oxford X-Max 50 с Si/Li-энергодисперсионным кристаллическим детектором); просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEOL JEM 2100F). Пробоподготовка осуществлялась по стандартным общеизвестным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии синтезированных порошков при различном времени воздействия плазмы дугового разряда на шихту. Сила тока оставалась постоянной и составляла 100 А. По данным рент-

генофазового анализа было выявлено, что во всех продуктах синтеза доминирует фаза карбида титана (TiC), однако в незначительном количестве имеются фазы карбонитрида титана (Ti_2CN), нитрида титана (TiN) и непрореагировавшего углерода (C). Параметр решетки фазы карбида титана составил $\sim 4.314 \text{ \AA}$.

По дифрактограммам заметна тенденция к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов примесных фаз в продукте синтеза при увеличении времени воздействия плазмы на шихту. Наличие примесей обусловлено нехваткой подведенной тепловой энергии в единицу времени $Q = \tau IU$, где τ – время воздействия на шихту, I – сила тока, U – напряжение. При рассматриваемом режиме работы электродугового плазмотрона количество Q варьируется от 120 до 360 кДж. Таким образом, недостаточное количество тепловой энергии приводит к образованию нитрида и карбонитрида титана в синтезируемом продукте. Аналогичная ситуация наблюдается при изменении силы тока, но при постоянном времени (20 с) плазменного воздействия (рис. 3). С увеличением мощности плазмотрона степень

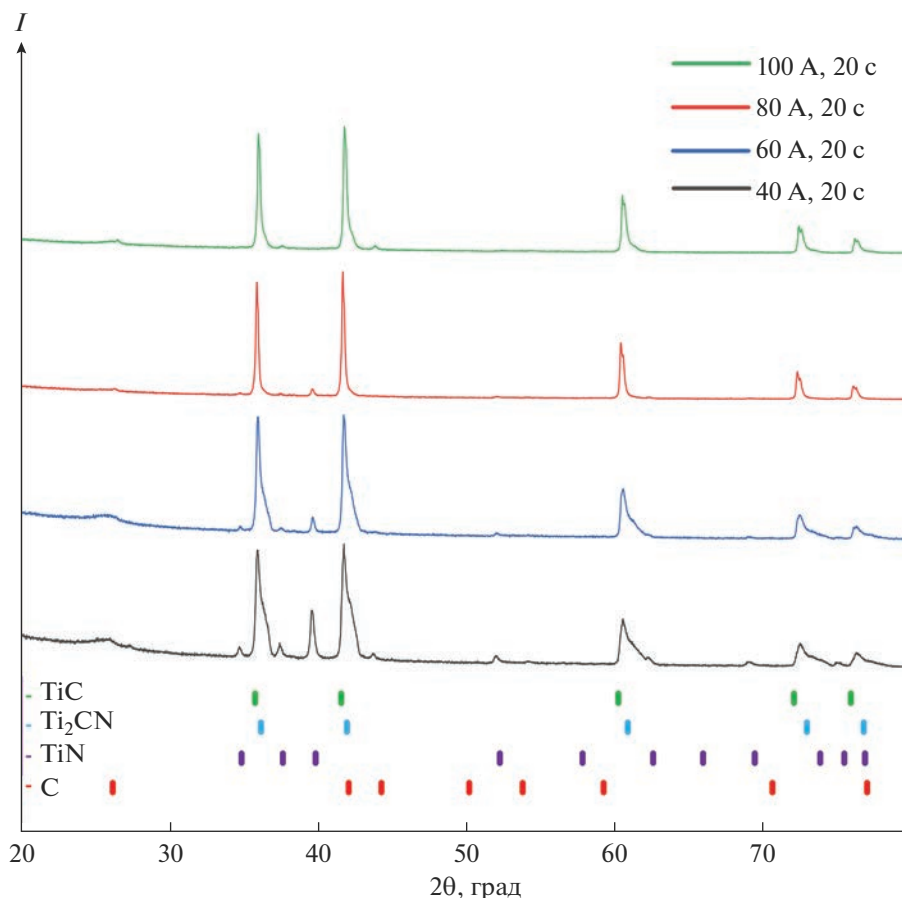


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных при изменении силы тока от 40 до 100 А.

ионизации газовой среды увеличивается, продуктом синтеза является карбид титана с минимальным количеством примесных фаз (рис. 3). Межплоскостное расстояние в кристаллической решетке фазы карбида титана составило $\sim 4.315 \text{ \AA}$.

На рис. 4а представлено ПЭМ-изображение порошка карбида титана, полученного при режиме 4 (табл. 1) и времени плазменного воздействия 20 с. В продуктах синтеза идентифицируется углеродная матрица с частицами карбида титана размерами от десятков до сотен нанометров. В области 1 объект идентифицируется как карбид титана с кубической кристаллической решеткой, в области 2 идентифицируется углеродная матрица с вкраплениями карбида титана. Наличие карбида титана и углеродной составляющей подтверждается картиной дифракции электронов (рис. 4б, 4в).

На рис. 5 приведены СЭМ-изображения порошка карбида титана, полученного при режиме 4 (табл. 1) и времени плазменного воздействия 20 с. В полученном порошке идентифицируются объекты с размерами от нескольких микрометров до десятков микрометров, которые образуют агломераты размером порядка 50–100 мкм; при этом стоит отметить, что поверхность агломератов

представлена уплотненной коркой с перфорацией. Диаметр пор не превышает 2 мкм. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, объекты содержат $75.6 \pm 3\%$ титана и $19.8 \pm 1.2\%$ углерода свободного и связанного, остальные $4.6 \pm 1.8\%$ – примеси кислорода, азота и др.

В сравнении с другими методами получения карбида титана, где применяется вакуумное оборудование [13, 14], реализованный метод с использованием плазмохимического реактора, работающего на электродуговом плазмотроне, является простым и не требует высокотехнологического оборудования, что позволяет произвести масштабирование технологии. Характеристики синтезированных порошков карбида титана аналогичны полученным методами карботермического восстановления, лазерной абляции, электровзрыва проводников и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований в области синтеза карбида титана воздействием на шихту потока элект-

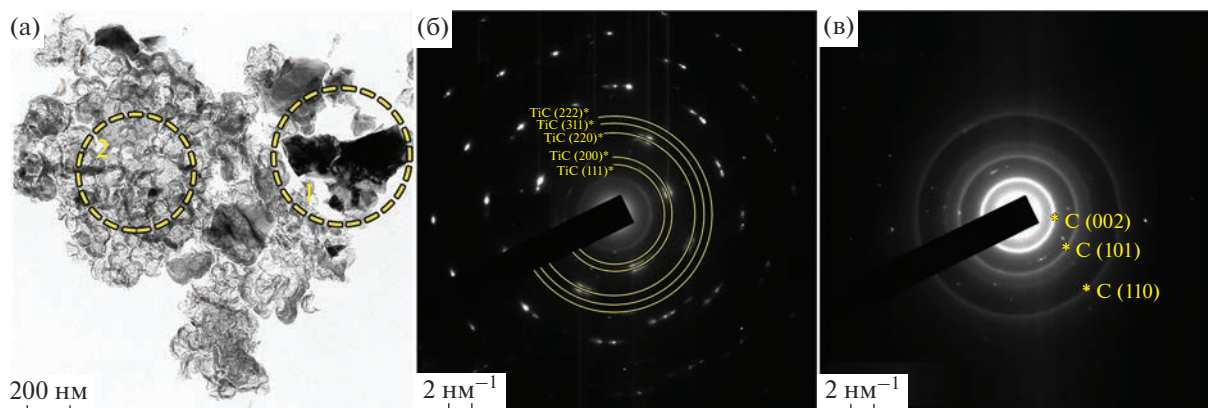


Рис. 4. ПЭМ-изображение порошка карбида титана (а); картины дифракции электронов областей 1 и 2 соответственно (б, в).

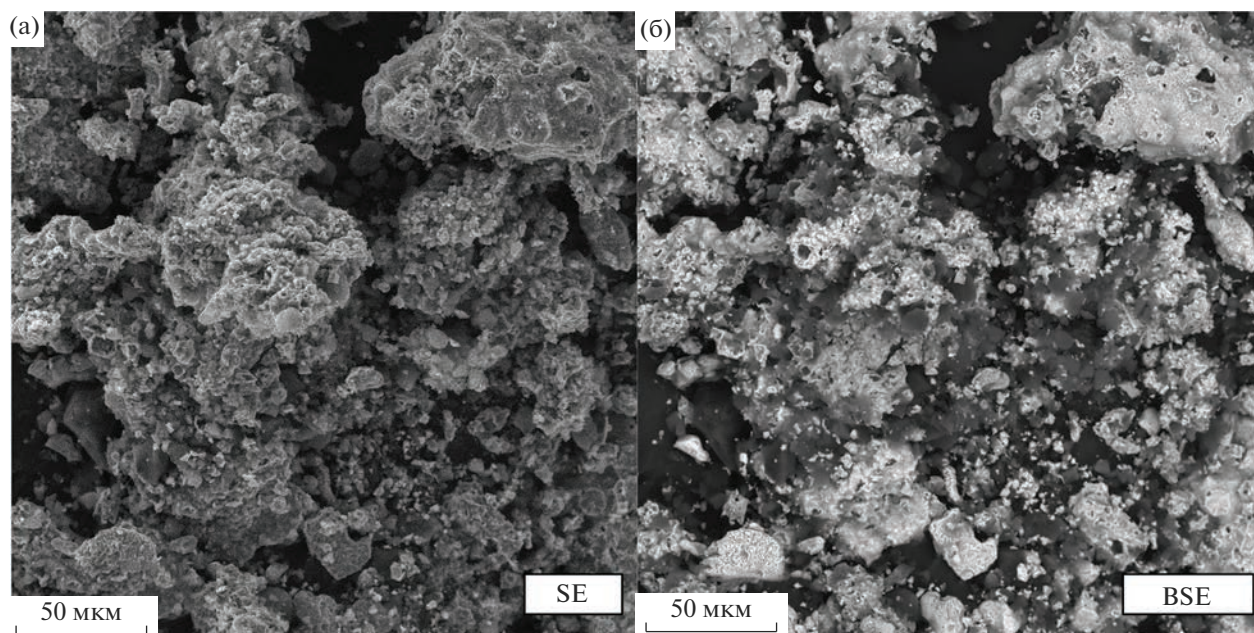


Рис. 5. СЭМ-изображения порошка карбида титана: а — снимок с детектора вторичных электронов, б — снимок с детектора обратноотраженных электронов (режим фазового контраста).

тродуговой плазмы атмосферного давления. Установлены рабочие характеристики плазмотрона, обеспечивающие синтез кубической фазы карбида титана с наибольшим содержанием (из рассматриваемой серии): продолжительность воздействия 20 с при силе тока плазмотрона от 80 А. Полученный порошок характеризуется доминированием кубической фазы карбида титана, которая представлена микроразмерными и субмикронными частицами.

Таким образом, на уровне лабораторных исследований показана возможность получения по-

рошка карбида титана воздействием плазмы дугового разряда при атмосферном давлении без использования вакуумной техники. Такой подход может послужить основой проведения опытно-конструкторских работ и разработки плазменной технологии получения порошков карбида титана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonis A.* De Formation of Titanium Carbide (TiC) and TiC@C Core-Shell Nanostructures by Ultra-Short Laser Ablation of Titanium Carbide and Metallic Titanium in Liquid // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 76–84.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.078>
2. *Cho D.* Synthesis of Titanium Carbide–Carbon Nanofibers via Carbothermal Reduction of Titania with Carbon // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 10974–10979.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.041>
3. *Dong Q.* Functionalized Titanium Carbide as Novel Catalyst Support for Pd Catalyzed Electrochemical Reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 5. P. 3206–3214.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.217>
4. *Ghidiu M.* Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide “Clay” with High Volumetric Capacitance // *Nature.* 2014. V. 516. P. 78–81.
<https://doi.org/10.1038/nature13970>
5. *Ghosh S.* Synthesis of Titanium Carbide Nanoparticles by Wire Explosion Process and Its Application in Carbon Dioxide Adsorption // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 794. P. 645–653.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.299>
6. *Gusev A. I.* Phase Equilibria, Phases and Compounds in the TiC System // *Russ. Chem. Rev.* 2002. V. 71. № 6. P. 439–463.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n06ABEH000721>
7. *Kunkel C.* Combining Theory and Experiment for Multitechnique Characterization of Activated CO₂ on Transition Metal Carbide (001) Surfaces // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 13. P. 7567–7576.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12227>
8. *Lin S. Y., Zhang X.* Two-Dimensional Titanium Carbide Electrode with Large Mass Loading for Supercapacitor // *J. Power Sources.* 2015. V. 294. P. 354–359.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.082>
9. *Luo Y.* A Long Cycle Life Asymmetric Supercapacitor Based on Advanced Nickel-Sulfide/Titanium Carbide (Mxene) Nanohybrid and MXene Electrodes // *J. Power Sources.* 2020. V. 450. P. 227694.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227694>
10. *Rasaki S. A.* Synthesis and Application of Nano-Structured Metal Nitrides and Carbides: A Review // *Prog. Solid State Chem.* 2018. V. 50. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001>
11. *Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G.* Phase Transitions in SiO₂ Nanopowder Synthesized by Electric Arc Plasma // *IEEE Trans. plasma Sci.* 2021. V. 49. № 9.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3091138>
12. *Syamsai R.* Synthesis and Properties of 2D-Titanium Carbide MXene Sheets towards Electrochemical Energy Storage Applications // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 13119–13126.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.003>
13. *Крылова Т.А.* Коррозионная стойкость и износостойкость покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки тугоплавких карбидов на низкоуглеродистую сталь // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 343–347.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20030094>
14. *Сеплярский Б.С.* Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 11. С. 1169–1175.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>