

УДК 544.22

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ БИОМОРФНОГО КАРБИДА ТИТАНА ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

© 2022 г. А. Я. Пак^{1,*}, А. А. Гумовская^{1,**}, С. А. Янковский^{1,***}, К. Б. Ларионов^{1,****},
А. П. Корчагина^{1,*****}

¹ ФГАОУ ВО НИ ТПУ Инженерная школа энергетики, 634050 Томск, Россия

*e-mail: ayapak@tpu.ru

**e-mail: aag109@tpu.ru

***e-mail: jankovsky@tpu.ru

****e-mail: larryk@tpu.ru

*****e-mail: apk19@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 10.11.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Изложен метод получения карбида титана с использованием в качестве исходных реагентов древесного угля, масла растительного происхождения и порошка диоксида титана. Особенностью метода является его реализация при горении дугового разряда постоянного тока в полном катоде с достижением эффекта экранирования реакционного объема от кислорода воздуха генерирующимися в процессе горения дугового разряда газами. Показана возможность получения продукта синтеза, состоящего из фазы графита и кубической фазы карбида титана. При этом, по данным растровой электронной микроскопии, в продукте синтеза идентифицируются микроразмерные объекты, морфология которых соответствует структуре древесного угля, а химический состав в совокупности с данными рентгеновской дифрактометрии указывает на присутствие фазы карбида титана.

Ключевые слова: *биоморфный карбид титана, электродуговая плазма, безвакуумный метод, древесный уголь*

DOI: 10.31857/S0023117722030069

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана — известный сверхтвёрдый, тугоплавкий, износостойкий материал, применяемый в различных отраслях, в первую очередь в обрабатывающей промышленности, а в последние годы — и в области возобновляемой и нетрадиционной энергетики в составе функциональных материалов. Существует несколько методов получения карбида титана, основной из которых заключается в нагревании исходного сырья до достаточных температур для реализации синтеза. Важным направлением развития методов получения карбида титана является поиск возможностей использования различных органических отходов и биоресурсов в качестве исходного сырья, что, с одной стороны, обеспечивает процесс синтеза возобновляемым сырьем, с другой — в ряде случаев позволяет добиться особой биоморфной микроструктуры получаемого материала [1, 2]. Наиболее изученными биоморфными карбидами, получаемыми из древесины, являются материалы на основе карбида кремния; карбиду титана посвящено примерно 5% общего объема науч-

ных статей в заявленной области [3]. При этом многообразие возможных конфигураций углеродных матриц биологического происхождения обеспечивает широкий круг возможных специфических материалов, которые, возможно, получились при изменении того или иного типа исходного сырья и различных комбинаций химического состава. Как правило, процессы синтеза карбидов, особенно биоморфных, характеризуются высокой энергоемкостью ввиду необходимости длительной выдержки исходного сырья при высоких температурах.

Одним из подходов к получению карбидов металлов и неметаллов, в том числе карбидов титана, является электродуговой [4, 5]. Суть метода заключается в использовании плазмы дугового разряда для достижения высоких температур, соответствующих области синтеза кристаллических фаз согласно общеизвестной диаграмме состояний “титан — углерод” [26]. Традиционно плазменные процессы реализуют в полости герметичной камеры, заполненной инертным газом, например: гелием, аргоном, водородом [4, 5].

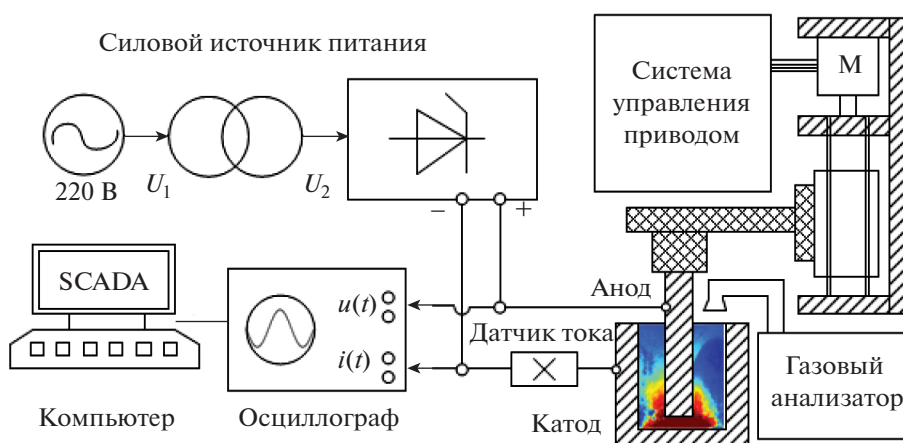


Рис. 1. Упрощенная схема лабораторного стенда.

В последние годы активно развивается разновидность электродугового метода, основанная на генерации плазмы дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде с достижением эффекта экранирования реакционного объема генерирующимся потоком газов, в частности, содержащих монооксид и диоксид углерода [7–9]. Такой подход успешно применяется для получения углеродных нанотрубок, при этом отказ от вакуумной системы позволяет существенно упростить конструкцию дугового реактора и методику синтеза [7, 8, 10, 11]. Цель настоящей работы – реализация синтеза материала, содержащего биоморфный карбид титана в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока с использованием в качестве исходного сырья древесины.

МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования проводились на лабораторном электродуговом стенде [9]. В качестве источника постоянного тока использовался выпрямительно-инверторный преобразователь с рабочим током до 200 А. К полюсам источника питания подключались графитовые электроды. В качестве анода использовался сплошной графитовый стержень с диаметром 8 мм; в качестве катода использовался графитовый тигель с цилиндрической полостью глубиной 30 мм, диаметром 21 мм. Электроды располагались в открытой воздушной среде. Иницирование дугового разряда осуществлялось кратковременным касанием анода и дна полости катода; позиционирование анода осуществляется при помощи линейного электропривода, управляемого контроллером с заданной программой работы реактора. К электродам подключалась система регистрации электрических параметров дугового разряда, состоящая из омического делителя напряжения, датчика тока, а также цифрового двухканального

осциллографа. Энергия дугового разряда рассчитывалась интегрированием по времени кривой мощности, которая вычислялась перемножением силы тока и напряжения. Анализ формирующейся автономной газовой среды проводился поточным газоанализатором ТЕСТ-1 (Бонэр, г. Новосибирск). На рис. 1 представлена упрощенная схема используемого лабораторного стенда.

В качестве исходного сырья использовался коммерческий диоксид титана TiO_2 с размером частиц не более 1–3 мкм (чистота 99.9% “Редкий металл”, РФ), а также древесный уголь, являющийся продуктом парового пиролиза древесных опилок (сосна). Древесные опилки являлись отходами лесоперерабатывающего предприятия. Паровой пиролиз проводился при температуре 400°C в течение 60 мин. Для проведения серии экспериментов отсеивалась фракция с размером частиц от 100 до 500 мкм. Древесный уголь смешивался с порошком диоксида титана при различных массовых соотношениях от 1:2 до 1:10. Для обеспечения равномерности распределения порошка диоксида титана на поверхности древесного угля и его фиксации добавлялось связующее в виде масла растительного происхождения (пищевого назначения, основные химические элементы: углерод, кислород, водород) в количестве 0.5 мл на 1.0 г порошкового исходного сырья. Полученные смеси гомогенизировались в шаровой мельнице (*Sample Spec Prep*) в течение 5 мин, затем выдерживались в вакуумной камере (при давлении 0.1 атм.) для обеспечения проникновения связующего с частицами диоксида титана в поры и каналы древесного угля. Подготовленные исходные смеси загружались на дно полости тигля – катода в количестве до 1 г.

Проведено две серии экспериментов. В первой серии исходные смеси с различной долей диоксида титана подвергались воздействию дугового разряда постоянного тока при силе тока 200 А

(и энергии дуги ~90 кДж, что соответствует продолжительности дугового воздействия 15 с). Во второй серии смесь с наибольшей долей диоксида титана подвергалась воздействию электродуговой плазмы при силе тока 200 А и различной продолжительности процесса от 10 до 35 с (что соответствует энергии от 60 до 210 кДж).

Полученные материалы анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (*Shimadzu XRD 7000s*, CuK_α -излучение), растровой электронной микроскопии (*Hitachi TM 3000*, *Tescan Vega SBU 3* с приставкой энергодисперсионного анализа). Химический состав возможных примесей исходного древесного угля анализировался методом атомно-эмиссионной спектроскопии (*iCAP 6300 Duo*, *Thermo Scientific*) по зольному остатку. Анализ технических характеристик древесного угля (влажность, зольность, содержание летучих веществ) был выполнен в соответствии со стандартными методами *ISO*: *ISO 589:2008*, *ISO 1171:2010* и *ISO 562:2010*. Элементный состав по элементам С, Н, N, S, О был определен с помощью анализатора *Flash 2000 CHNS* (*Thermo Fisher Scientific*, США).

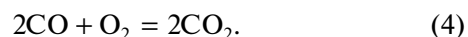
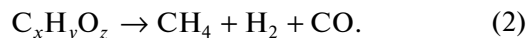
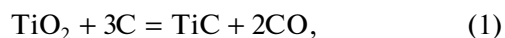
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии, исходный древесный уголь содержит множество примесей: Si, Al, Ca, K, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Ni, F, Pb, Ti, Zn, наибольшей концентрацией из которых характеризуются кремний и кальций с содержанием 18.0 и 13.3 мг/г соответственно (по зольному остатку). По данным рентгеновской дифрактометрии, древесный уголь является рентгеноаморфным материалом. По данным элементного *CHSNO*-анализа, в древесном угле помимо углерода можно идентифицировать Н 3.3%, N 0.2%, О 19.4%, практически отсутствует S (содержание за пределом минимальной чувствительности методики). Влажность древесного угля составляет 5.1 мас. %, зольность 1.1 мас. %, содержание летучих до 28.1 мас. %.

На рис. 2 представлены зависимости концентраций газов от времени. Видно, что концентрация кислорода снижается в процессе синтеза практически до нуля; при этом процесс сопровождается выделением газов (%): CO 25, CO_2 18, H_2 30, CH_4 5. Результаты газового анализа подтверждают достижение условий формирования автономной газовой среды в процессе синтеза, т.е. доказывают работоспособность безвакуумного метода синтеза в рассматриваемых сериях экспериментов. При этом масляное связующее, в отличие от проводимых ранее исследований [9], участвует в формировании автономной газовой среды, обеспечивая в ее составе водород и метан. Следует отметить, что в сериях экспериментов

без использования связующего в виде масла отсутствует водород в заметных количествах; а основной состав газов представляют CO и CO_2 . Это справедливо для серии экспериментов с пустым тиглем (т.е. без использования исходных реагентов), и для экспериментов с использованием в качестве исходного сырья углеродного порошка различного происхождения.

В реакционном объеме в результате горения дугового разряда формируется область высоких температур с максимумом в зоне привязки дуги и температурой до 10 000 К, при этом на расстоянии порядка 8–10 мм от зоны инициирования дугового разряда температура может снижаться до 2000–3000 К [12]. Точное регулирование температуры процесса синтеза в рассматриваемой системе не представляется возможным, но известно, что такой диапазон температур достаточен для формирования кристаллических фаз карбидов титана в соответствии с диаграммой состояний “титан-углерод” [6]. В реакционной зоне происходит ряд химических реакций, а именно: карботермического восстановления диоксида титана до карбида титана, окисления углерода, разложения масла растительного происхождения с образованием метана и водорода (1), (2), (3), (4):



Таким образом, процесс синтеза фактически происходит в квазистационарной газовой среде, состоящей из газов CO , CO_2 , CH_4 и H_2 . Следует отметить, что в рассматриваемой системе не образуются оксиды азота, что совпадает с опубликованными ранее данными: газовая среда, содержащая CO и CO_2 , является восстановительной по отношению к азоту [13].

На рис. 3 представлена рентгеновская дифрактограмма исходного диоксида титана, а также типичная картина рентгеновской дифракции продукта синтеза. Исходный диоксид титана идентифицирован как фаза рутила (тетрагональная фаза), все дифракционные максимумы эталона которой явно видны на картине дифракции (рис. 3, картина дифракции 1). На картине рентгеновской дифракции типичного продукта синтеза можно идентифицировать главный максимум фазы рутила, расположенный в области ~27.5 град. Явно идентифицируется серия дифракционных максимумов, соответствующих фазе графита, главный максимум которой располагается в области ~26.3 град. Также на картине дифракции отчетливо прослеживаются максимумы, симметрия расположения которых соответствует кубической гранецентрированной решетке с параметром

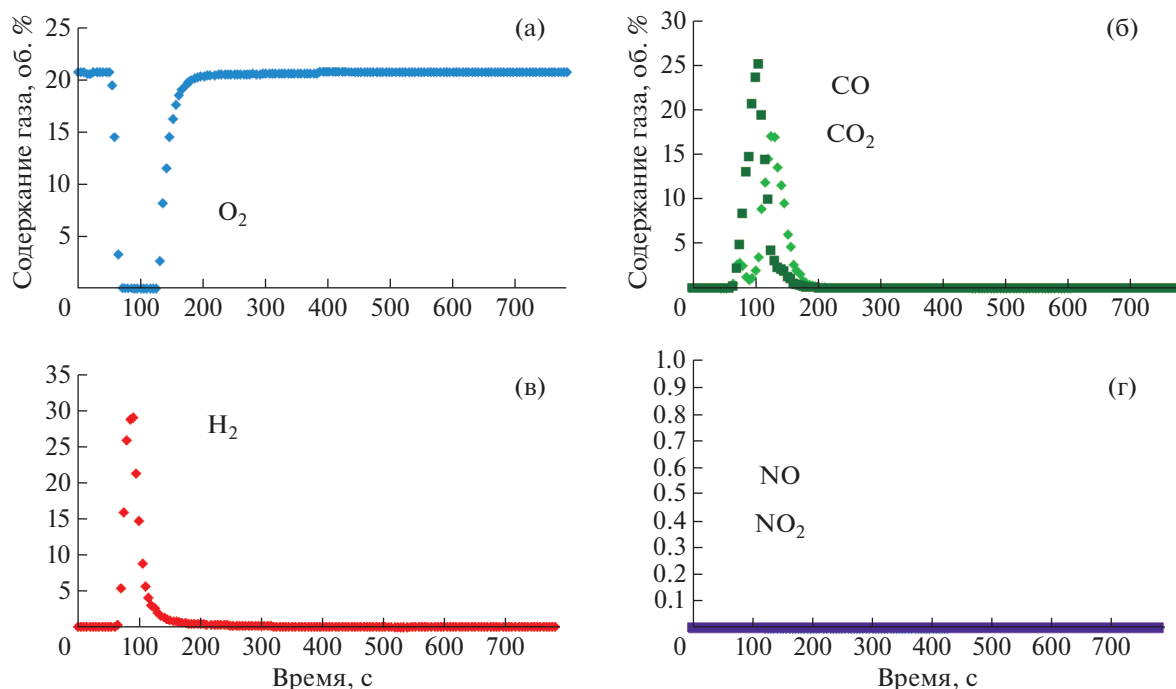


Рис. 2. Изменение концентраций газов от времени: кислорода (а); углекислого и угарного газов (б); водорода, метана (в); оксида и диоксида азота (г).

$\sim 4.32 \text{ \AA}$, оцененном по серии из пяти экспериментов. Данная фаза идентифицирована как карбид титана TiC .

По данным количественного рентгенофазового анализа (рис. 4), во всех продуктах синтеза доминирует фаза графита, которая формируется из всего избыточного углерода, находящегося в системе в составе исходного сырья при его обработке электродуговой плазмой, что соответствует известным представлениям о диаграмме состояний углерода. С ростом доли диоксида титана в составе исходного сырья возрастает одновременно доля карбида титана и диоксида титана в продуктах синтеза. Таким образом, при рассматриваемых энергетических параметрах не удастся переработать исходный рутил полностью. Для решения этой задачи смеси с максимальной долей рутила обрабатывались при различной продолжительности поддержания дугового разряда. Видно, что при горении дугового разряда в течение 35 с (при силе тока 200 А) формируется продукт синтеза, в котором отсутствует фаза рутила. При этом с ростом продолжительности поддержания дугового разряда и, соответственно, количества подведенной энергии возрастает доля графита, что обеспечивает процесс эрозии анода, который сопровождается переносом массы с анода на катод (т.е. в продукт синтеза). Таким образом, были достигнуты такие параметры процесса синтеза, при которых весь исходный рутил восстанавливается с образованием карбида титана, в этом случае про-

дукт синтеза представлен двумя фазами: кубическим карбидом титана и графитом. Максимальное содержание фазы TiC в продуктах достигает ~ 11 об. %. Доминирование фазы графита в рассматриваемых продуктах синтеза является нормой, так как для сохранения исходной структуры древесного угля требуется значительный избыток углерода, участвующего в реакции карбидообразования, что позволяет основной массе биоморфной углеродной матрицы сохраниться.

Результаты растровой электронной микроскопии представлены на рис. 5. Исходный древесный уголь (рис. 5, а, б) характеризуется типичным строением для углеродного материала, получаемого из древесины методом парового пиролиза. Видны капилляры, поры, каналы. Размеры пор и капилляров составляют порядка нескольких десятков микрон. Толщина перегородок, образующих капилляры, составляет порядка нескольких микрон. В продуктах синтеза идентифицируются кристаллы с размерами порядка нескольких микрон, образующих массивные агломераты с размерами до 100–200 мкм, в ряде случаев соответствующих форме исходного углеродного сырья. Отдельно следует отметить присутствие в продуктах синтеза на стенках углеродных капилляров микроразмерные частицы карбида титана, т.е. в продуктах синтеза можно идентифицировать объекты, которые классифицируются как биоморфный карбид титана, представляющий собой углеродную

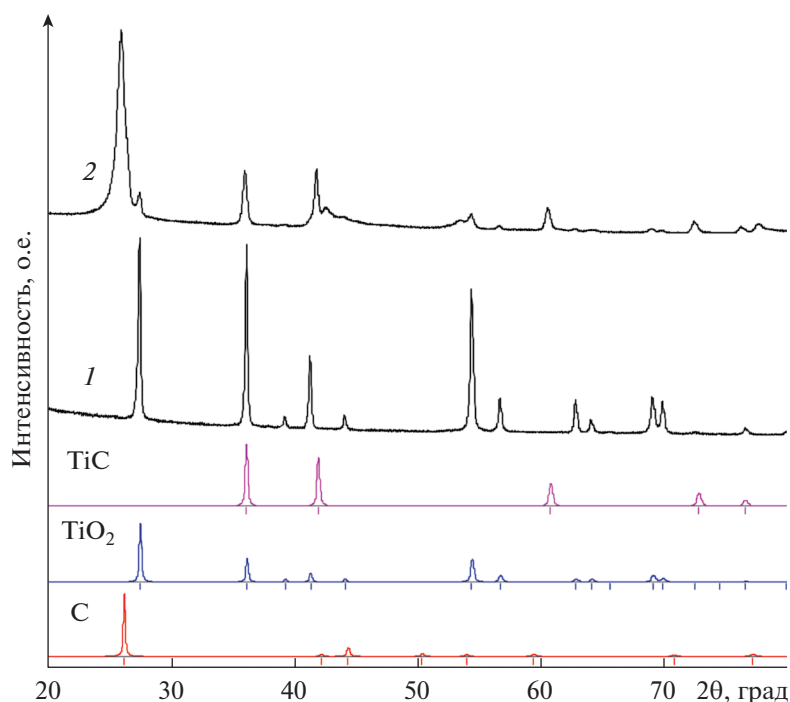


Рис. 3. Результаты рентгеновской дифрактометрии: исходного порошка диоксида титана (1) и типичного продукта синтеза (2).

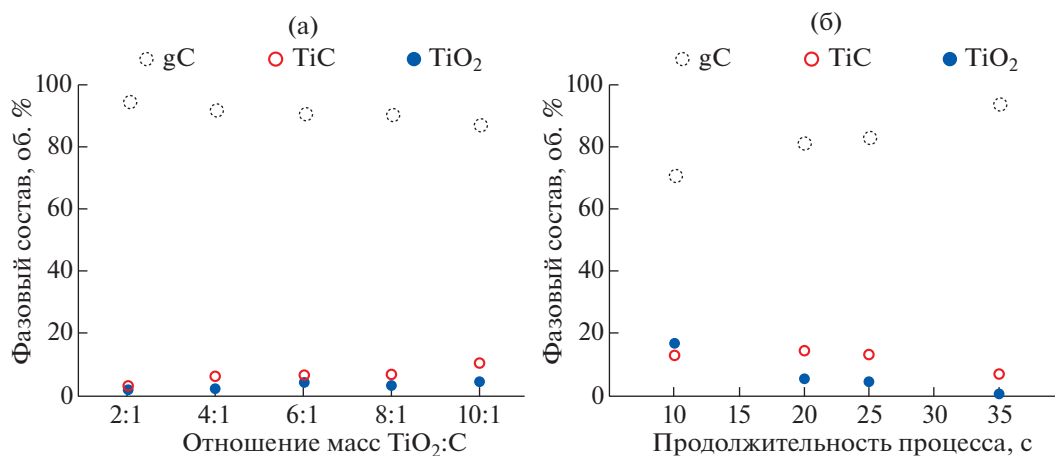


Рис. 4. Зависимости фазового состава продуктов синтеза от массы исходного диоксида титана (а) и от продолжительности горения дугового разряда (б).

матрицу биологического происхождения, на поверхности или в объеме которой образуются скопления частиц карбида титана.

По данным энергодисперсионного анализа, продукт синтеза содержит 55.3 ат. % углерода, 41.9 ат. % титана, 2.4 ат. % кислорода, 0.3 ат. % суммарно прочих химических элементов. Присутствие титана и углерода ожидаемо ввиду их наличия в исходном сырье и идентификации фазы карбида титана в продуктах синтеза. Присутствие некоторого незначительного количества ряда различных химических элементов (кремний,

кальций и др.) представляется нормой ввиду наличия ряда химических элементов в исходном древесном угле. Отдельного обсуждения в данном случае требует наличие кислорода. Как известно, кислород присутствует практически во всех порошковых материалах, которые хранятся в воздушной среде. В рассматриваемой же системе помимо адсорбированного воздуха вклад в содержание кислорода в образцах может обеспечиваться вероятным присутствием некоторого количества оксикарбида титана, который характеризуется близкой кристаллической структурой к кубиче-

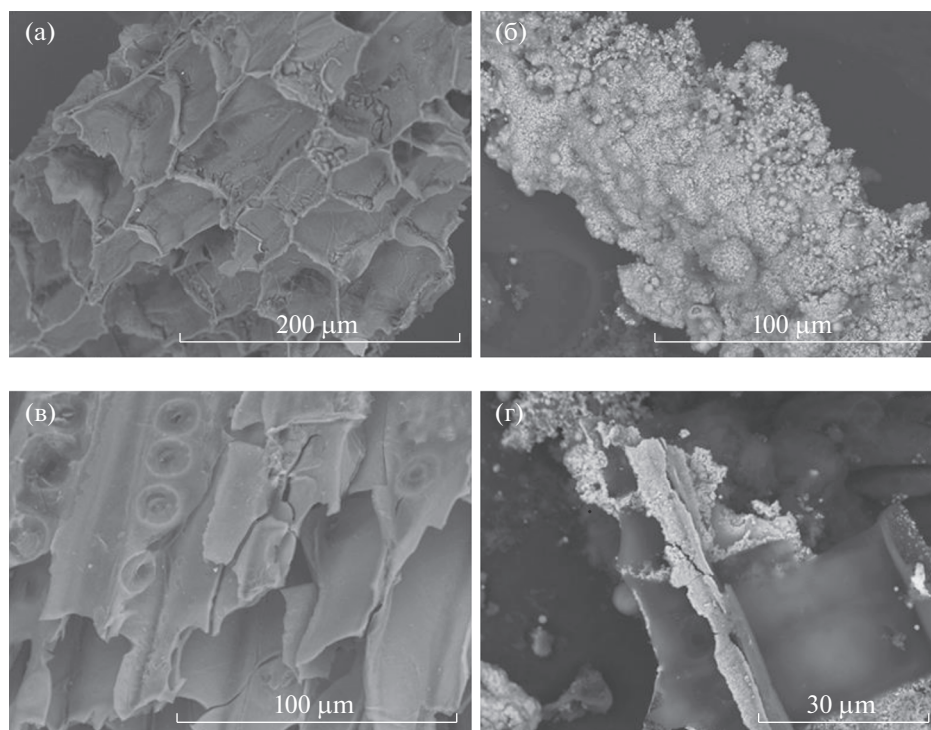


Рис. 5. Результаты растровой электронной микроскопии: исходного древесного угля (а), (б); продукта синтеза (в), (г).

ской фазе карбида титана. С учетом широкой области гомогенности карбида титана и возможности формирования его кристаллической ГЦК-решетки переменного состава представляется достаточно сложным однозначно говорить об отсутствии или присутствии фазы оксикарида титана на фоне дифракционных максимумов фазы карбида титана. При этом, согласно известным данным [14], в результате реализации реакции восстановления оксида переходного металла (на примере синтеза карбида циркония с аналогичной кристаллической решеткой из диоксида циркония) до его карбида в атмосфере на основе СО в продуктах синтеза присутствует кислород, причем в форме раствора, а не фазы оксикарида. Кроме того, в соответствии с представленными ранее данными о процессах синтеза углеродных наноструктур и карбидов металлов и неметаллов в атмосферной плазме дугового разряда [7–11] и совокупностью проведенных анализов следует считать, что в рассматриваемой серии экспериментов был реализован синтез карбида титана, а содержание кислорода в количестве 2.4 ат. % не дает оснований полагать, что в продукте синтеза сформировалась фаза оксикарида, по крайней мере в значительных количествах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие о возможности реализации синтеза карбида титана (в частности, с биоморфной микроструктурой) безвакуумным электродуговым методом с использованием в качестве исходного сырья древесного угля. Фактической рабочей средой в рассматриваемой серии являлась смесь водорода, метана, угарного и углекислого газов в условиях отсутствия в реакционной зоне атмосферного кислорода.

В качестве недостатка следует отметить, что на данном этапе не удалось оценить объемную долю биоморфной структуры, которая очевидно составляет не весь объем синтезированной фазы карбида титана. В качестве достоинства используемого метода следует отметить простоту его реализации и кратковременность рабочего цикла (с). Дальнейшие исследования запланированы в области оценки возможности синтеза карбидов металлов IV, V групп и смесевых (высокоэнтропийных) карбидов с использованием исходного сырья растительного происхождения в качестве источника углерода. Используемый метод является подходящей технологической основой для быстрого тестирования гипотез о возможности реализации тех или иных тугоплавких карбидов металлов и смесевых карбидов металлов с био-

морфной структурой, что представляется полезным ввиду множества возможных комбинаций химического состава и морфологических особенностей углерода биологического происхождения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10030 (синтез и анализ материалов на основе карбида титана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mojaki S.C., Shivani B. Mishra, Ajay K. Mishra* // Mater. Lett. 2020. V. 264. 127317. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127317>
2. *Рева В.П., Онищенко Д.В., Чаков В.В., Воронов Б.А.* // Докл АН. 2012. Т. 445. № 4. С. 421.
3. *Min Yu, Guo-jun Zhang, Theo Saunders* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 5536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.104>
4. *Jieyi Yu, Hongtao Yu, Jian Gao, Lei Zhou, Ang Ding, Xiaoxia Gao, Hao Huang, Song Gao, Asif Shah, Xinglong Dong, Xie Quan* // J. Alloys Compd. 2017. V. 693. P. 500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.232>
5. *Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K.* // Carbon. 1997. V. 35. P. 1757.
6. *Karin Frisk* // Calphad. 2003. V. 27. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.01.004>
7. *Zhao Jiang, Su Yanjie, Yang Zhi, Wei Liangming, Wang Ying, Zhang Yafie* // Carbon. 2013. V. 58. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.036>
8. *Joseph Berkman A., Jagannatham M., Rohit Reddy D., Prathap Haridoss* // Diam. Relat. Mater. 2015. V. 55. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.02.004>
9. *Pak A. Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I.* // Int. J. Refract. Hard Met. 2020. V. 93. 105343. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105343>
10. *Neha Arora, Sharma N.N.* // Diam. Relat. Mater. 2014. V. 50. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
11. *Yanjie Su, Hao Wei, Tongtong Li, Huijuan Geng, Yafei Zhang* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.013>
12. *Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarev A.D., Firstov S.A., Skorokhod V.V.* // Hydr Mater Sci Chem Carbon Nanomaterials. 2007. P. 199. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_25
13. *Larionov K.B., Gromov A.A.* // Int. J. Coal Sci Technol. 2019. V. 6. P. 37. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0229-y>
14. *Sarkar S.K., Miller A.D., Mueller J.I.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. P. 628. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13457.x>