

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ПОДГОРНЫЙ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
podgvlad@psu.karelia.ru

БОРИС ЗАЛМАНОВИЧ БЕЛАШЕВ

доктор технических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии Карельского научного центра РАН, профессор кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
belashev@krc.karelia.ru

РОМАН НИКОЛАЕВИЧ ОСАУЛЕНКО

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
oroman@psu.karelia.ru

АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ ТЕРНОВОЙ

главный физик, Институт геологии Карельского научного центра РАН (Петрозаводск, Российская Федерация)
ternovoi@krc.karelia.ru

СИНТЕЗ КАРБИДОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ*

Карбиды металлов находят широкое применение во многих областях. Их синтез при высоких температурах в вакууме или в инертном газе является одним из самых чистых методов получения. В настоящей работе карбиды получают в условиях дугового разряда с графитовыми электродами в среде аргона. При этом испаряемые металлы (или кремний) размещаются внутри анодной полости. Рентгеноструктурные исследования показали, что в этих условиях в разрядной камере образуются порошкообразные вещества, содержащие карбиды: Fe_3C с концентрацией $c = 23\%$, $\text{SiC} - c = 75\%$, $\text{TiC} - c = 40\%$, $\text{WC} - c = 3\%$, остальное – в основном графит гексагональной структуры. Исключением являются продукты испарения с анодом (C-Fe), в которых обнаруживается до 55 % чистого железа. Предполагается, что частицы железа образуют металлические ядра, покрытые углеродной оболочкой. Действительно, на микрофотографии этих продуктов видны сфероидальные частицы размером около 1–2 мкм, в состав которых, по данным микроанализатора, входят 37 ат. % Fe и 63 ат. % C. Спектры комбинационного рассеяния (КР) некоторых из исследованных порошков показали наличие в них полос фононных колебаний решеток карбидов металлов (и кремния) и D- и G-линий графита. В спектре КР продуктов испарения с анода (C-Fe) видны два узких максимума при 126 и 139 см^{-1} , которые связываются с радиальными колебаниями атомов в одностенных углеродных нанотрубках, синтезированных в этих условиях. Таким образом, в дуговом разряде с графитовыми электродами по разработанной методике могут быть синтезированы карбиды таких разных по свойствам элементов, как железо, титан, кремний и вольфрам.

Ключевые слова: графит, дифрактограмма, микрофотография, спектр комбинационного рассеяния света, рентгеновский микроанализатор

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря широкому спектру физико-химических и физико-механических свойств карбиды металлов находят широкое применение во многих областях промышленности. Кроме известных прежде показателей высокой прочности, коррозионной и радиационной стойкости некоторые карбиды являются перспективными высокотемпературными полупроводниками и характеризуются интересными оптическими и даже биологическими характеристиками. Сегодня разработаны многочисленные методы их получения, отличающиеся структурой и размерами кристаллов конечного продукта, сортом и количеством примесей [8]. В этом отношении

синтез карбидов из химических элементов при высоких температурах в вакууме является одним из самых чистых. Одной из разновидностей этого метода является их получение в условиях дугового разряда с графитовыми электродами [9]. Как известно, в этих условиях частицы металлов могут выступать также в качестве катализаторов формирования в дуге одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [7]. С этих позиций представляется интересным оценить возможность одновременного получения этих объектов в процессе синтеза карбидов.

Целью работы является исследование особенностей метода, состава образцов, структуры и морфологии различных карбидов, синтезиро-

ванных в одинаковых условиях дугового разряда с графитовыми электродами в среде аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, водоохлаждаемой разрядной камеры цилиндрической формы диаметром 80 мм, системы напуска газа и источника выпрямленного напряжения 60 В [4]. Катодом служила графитовая пластинка размером 30 x 15 x 5 мм. В качестве распыляемого анода использовались графитовые стержни диаметром 6 мм, в центре которых высверливалась цилиндрическая полость диаметром 2,5 мм и высотой 50 мм. Эта полость заполнялась одним из элементов синтезируемого карбида в виде либо порошка (в случае Si), либо набора отрезков проволоки (в случае W и Fe), либо фольги (в случае Ti). Electroды размещались в горизонтальном положении с торцов разрядной камеры. Анод имел возможность перемещения вдоль своей оси. Камера размещалась внутри вакуумного колпака. Через смотровые окна, имеющиеся на колпаке, можно было визуально контролировать процессы поджога и горения дуги. С помощью форвакуумного насоса колпак откачивался до давления остаточных газов $p \cong 1$ Па. После этого рабочий объем заполнялся аргоном марки ВЧ.

Поджог дуги осуществлялся путем разогрева электродов при их кратковременном замыкании. Межэлектродный зазор в рабочем режиме регулировался в пределах 0,1...1 мм. Ток дуги варьировался в диапазоне от 60 до 75 А, а давление аргона – от $1 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ Па. Время горения дугового разряда составляло 20...30 мин.

Объектами исследования служили продукты распыления, образующиеся на стенках разрядной камеры и на катоде. Морфология этих веществ исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200 и оптических микроскопов. Элементный анализ производился с помощью электронного растрового микроанализатора Vega-Teskan. Рентгеноструктурные исследования производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием Cu-K_α -излучения. Спектры комбинационного рассеяния образцов исследовались с помощью спектрометра Nicolet Almega XP Dispersive Raman с использованием лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 15...500 мВт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью плазмы аргонно-дугового разряда в режиме синтеза карбидов является наличие в ней ионов и атомов не двух разновидностей (аргона и углерода), как в случае формирования фуллеренов в аргоновой дуге [5], [6], а трех: аргона, углерода и металла (или кремния). В данном

случае аргон выполняет, очевидно, ту же роль буферного газа, что и при формировании фуллеренов, а именно обеспечивает стабильность горения дуги и осуществляет отбор избытка теплоты (энергии) от кластеров, молекул и атомов и перенос этого избытка на водоохлаждаемые стенки разрядной камеры. При этом давление аргона в разрядной камере практически совпадает с соответствующим значением в режиме получения фуллеренов, а параметры дуги в режиме синтеза карбидов несколько отличаются от соответствующих значений при получении фуллеренов. Кроме того, в отличие от режима дуги с термокатодом в [5], в нашем случае практически при всех использованных анодах дуга преимущественно горела в режиме с катодным пятном, что визуальнo фиксировалось по перемещению светящегося пятна по поверхности катода или катодного депозита.

В таблице производится сравнение значений напряжения горения дуги U_b и тока разряда I_d дуг в режиме получения фуллеренов (С – С) с их значениями в режимах синтеза карбидов.

Напряжение горения U_b и ток разряда I_d дуг с различными электродами

Электроды	С – С	С – С(Fe)	С – С(Ti)	С – С(Si)	С – С(W)
U_b , В	22	18–20	18	20–21	23–24
I_d , А	75	60	75	60	75

Как видно, введение атомов железа, титана и кремния в межэлектродный зазор приводит к некоторому уменьшению напряжения горения дуги, то есть в этих условиях электропроводность плазмы увеличивается, а введение малоподвижных атомов вольфрама, наоборот, увеличивает U_b . Мощность дуги также достаточно сильно зависит от сорта добавки. Отсюда следует, что температуры и концентрации электронов, ионов и атомов аргона и углерода в дуге в режиме синтеза карбидов могут несколько отличаться от их значений в режиме получения фуллеренов. В этих условиях концентрации атомов и ионов металла в дуге, как и степень их ионизации, в значительной мере будут зависеть от сорта этих частиц. Так, в случае синтеза карбида железа в плазме могут существовать, по-видимому, ионы Fe^{+1} , Fe^{+2} и даже Fe^{+3} . Во всех случаях синтеза после прекращения горения дуги на стенках камеры визуальнo наблюдался порошок черного цвета, а в случае анода с Si образовывался порошок желто-зеленого цвета. При этом на катоде всегда формировался достаточно хрупкий квазицилиндрической формы осадок (депозит) из испаряемого вещества анода.

На рис. 1 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм этих порошков. На всех дифрактограммах 1–4 наблюдаются достаточно четкие и узкие рефлексы. На кривой 1 эти рефлексы идентифицируются с линиями Fe_3C ромбической сингонии (пространственная группа (п. г.) Pbnm) (пики В, С, D, Е, F, G, I, K, M, N, O, Q) и линиями α – Fe объемноцентрированной

кубической (ОЦК) структуры (пики H, P) [10]. Рефлексы A, R на этой дифрактограмме соответствуют гексагональному графиту. Тот факт, что графит представлен на кривой 1 только двумя отражениями, связан со значительным перекрытием остальных его линий с максимумами рефлексов карбида железа и железа. На кривой 2 рефлексы B, D, I, J, K соотносятся с линиями гранцентрированной кубической решетки карбида кремния SiC (п. г. F-43m), рефлексы A, E, F, G, H, L – с линиями гексагонального графита [10]. На кривой 3 рефлексы B, C, G, J, K совпадают с линиями, соответствующими карбиду вольфрама WC (п. г. P-6m2), и рефлексы A, E, F, H, I, L – с линиями графита. На дифрактограмме 4 рефлексы B, C, H, I, J относятся к линиям карбида TiC кубической структуры (п. г. Fm3n), рефлексы A, D, E, F, G, K – к линиям графита.

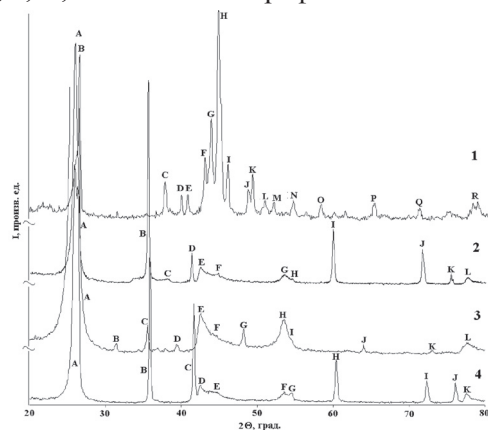


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных в дуговом разряде с различными веществами в аноде: 1 – железо, 2 – титан, 3 – вольфрам, 4 – кремний

По соотношению интенсивностей рефлексов на дифрактограммах 1–4, соответствующих максимумам интенсивностей ($I = 100\%$) каждой фазы, можно оценить относительную концентрацию фаз в исследуемых порошках. Такая оценка дает для Fe_3C концентрацию $c = 23\%$, для карбида кремния – $c = 75\%$, карбида вольфрама – $c = 3\%$ и карбида титана – $c = 40\%$.

Как видно из приведенной оценки (и вообще из соотношения интенсивностей на дифрактограмме 3), выход карбида вольфрама в дуге был наименьшим из всех используемых добавок в аноде. Этот факт можно связать с достаточно низкой концентрацией атомов и ионов вольфрама в дуге, обусловленной его достаточно высокой температурой плавления ($\approx 3400^\circ\text{C}$). Визуальный осмотр нескольких анодов (C-W) после их использования как электродов дугового разряда показал, что выходное отверстие анодной полости на глубину около 3 мм целиком заполняется веществом серо-стального цвета, образующимся, очевидно, вследствие частичного расплавления вольфрамовой проволоки на границе с плазмой дуги.

Как показали рентгеноструктурные измерения и исследования элементного состава, это веще-

ство состоит только из карбидов вольфрама (60 % WC и 40 % W_2C). Очевидно, эти карбиды (являющиеся, вообще говоря, фазами внедрения атомов углерода в решетку кристаллитов вольфрама) образуют своеобразную пробку, препятствующую выходу атомов вольфрама из глубины полости в межэлектродный зазор. С этих же позиций можно объяснить тот факт, что второй наибольшей составляющей продукта синтеза были частицы гексагонального графита (свыше 90 %). Следует заметить, что у всех прочих испытанных анодов в дуговом разряде происходило полное испарение заложенных в них веществ (кремния, титана или железа) и никаких пробок не наблюдалось. В случае анодов с титаном и кремнием второй компонентной формируемого в дуге порошкообразного вещества также были частицы гексагонального графита (60 и 25 % соответственно). Однако в дуге с анодом (C-Fe) кроме 22 % частиц графита присутствовало большое количество чистого железа (около 55 %). Этот результат не вписывается в предполагаемую картину синтеза и требует дополнительных исследований, в частности, он может быть связан с формированием в дуге микро- и наночастиц железа, покрытых сферической углеродной оболочкой [3]. Основанием для подобного предположения является тот факт, что линия (002) графита на кривой 1 (рис. 1) (как и в работе [3], где такие частицы были синтезированы) является асимметричной с «плечом» в направлении меньших углов 2θ . В качестве иллюстрации на рис. 2 приведен фрагмент указанной дифрактограммы.

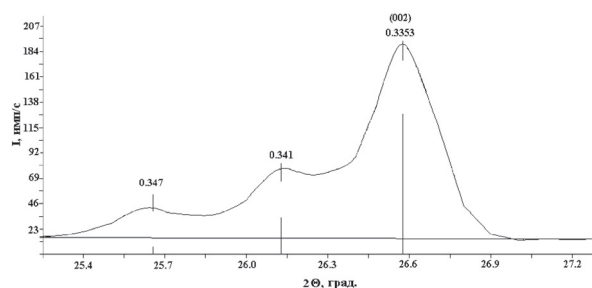


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы порошка, полученного в дуге с анодом из (C-Fe)

Как видно, на этой кривой, помимо основного дифракционного максимума при $2\theta = 26,57^\circ$ (отвечающего межплоскостному расстоянию $d = 0,3353$ нм), наблюдаются дифракционные максимумы меньшей интенсивности при $2\theta = 26,13^\circ$ и $25,66^\circ$, соответствующие увеличенному межплоскостному расстоянию $d = 0,341$ нм и $d = 0,347$ нм соответственно. Сферически искаженные графитовые плоскости с увеличенным межплоскостным расстоянием могут быть ответственными за появление «плеча» на рис. 2.

Заметим, что в обычных условиях аргоно-дугового разряда с графитовыми электродами (например, при получении фуллеренов [5], [6]) в тех же условиях графитоподобные частицы

составляют едва ли не 95 % состава продуктов испарения. Этот факт позволяет нам предположить, что образование молекул карбида железа в наших условиях лимитируется, по меньшей мере частично, поступлением в плазму дуги атомов углерода из графита, имеющего намного более высокую температуру плавления (3700 °С) по сравнению с железом (1500 °С).

В случае анода с железом в процессе горения дуги на катоде выросал депозит высотой до 30 мм. Дифрактограмма этого вещества показана на рис. 3.

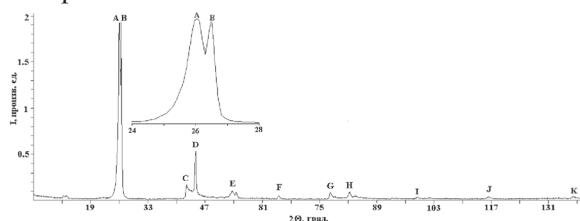


Рис. 3. Дифрактограмма катодного депозита, полученного в дуге с анодом из (C-Fe). На врезке представлены пики A, B в увеличенном масштабе

Здесь максимумы A, B, D, F, H, I соответствуют рефлексам графита, а максимумы C, E, G, J, K — рефлексам α -Fe. Рефлексов карбидов на этой дифрактограмме не наблюдается. Следует заметить, что основной рефлекс (002) графита на рис. 3 состоит из двух четко разрешающихся максимумов (см. врезку): более узкий максимум B при $2\theta = 26,49^\circ$ ($d = 0,336$ нм), характеризующийся полушириной $\Delta = 0,3^\circ$, и более широкий максимум A при $2\theta = 26,02^\circ$ ($d = 0,342$ нм), характеризующийся в 2 раза большей полушириной Δ . Этот факт свидетельствует о наличии в депозите двух разновидностей кристаллитов графита, различающихся размерами, межплоскостным расстоянием и степенью совершенства кристаллической решетки. Причем пик B отвечает более крупным кристаллитам с поперечным размером около 500 нм, а пик A — более мелким кристаллитам графита, характеризующимся сильно дефектной структурой.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что синтез молекул карбида железа может проис-

ходить только на периферии плазмы дуги, имеющей существенно более низкую температуру по сравнению с ее центральной областью. Кроме того, полученные результаты указывают на то, что в условиях аргонового дугового разряда можно синтезировать частицы, состоящие из металлического ядра и сфероидальной углеродной оболочки. После образования отдельных молекул карбидов в плазме в процессе их движения к водоохлаждаемой стенке происходит объединение их в конденсированную фазу — микрокристаллы. Исходя из формулы Шерера, связывающего полуширину рефлексов веществ на дифрактограмме с их размерами, можно оценить примерный размер образовавшихся кристаллитов. Такая оценка для всех полученных карбидов дает верхний предел их размеров на уровне 0,5 микрона.

На рис. 4 приведены микрофотографии некоторых синтезированных порошков. Как видно, в дуге с анодом (C-Fe) происходит формирование частиц сфероидальной формы диаметром от 1 до 2 мкм (рис. 4а). По данным микроанализатора, их элементный состав следующий: Fe — 37 ат. %, C — 63 ат. %. Эти данные существенным образом подтверждают высказанное ранее предположение о формировании в нашем случае углеродных частиц с металлическим ядром. Из рис. 4 (а, б, в) видно, что морфология образцов самая разнообразная. Наиболее крупные частицы наблюдаются в случае карбида TiC (что, в частности, подтверждается сравнительно малой полушириной рефлексов карбида на дифрактограмме 4 (рис. 1)), самые мелкие — в случае Fe_3C .

Исследования элементного состава в локальных областях синтезированных порошков с помощью рентгеновского микроанализатора показало, что соотношение атомов углерода и металла (или кремния) значительно (в пределах 30 ат. %) изменяется от одной точки съемки к другой. Этот факт свидетельствует о неравномерном распределении микрокристаллов карбидов и графита по объему образцов. При этом более темные области на микрофотографиях рис. 4 соответствуют более высокому содержанию атомов углерода.

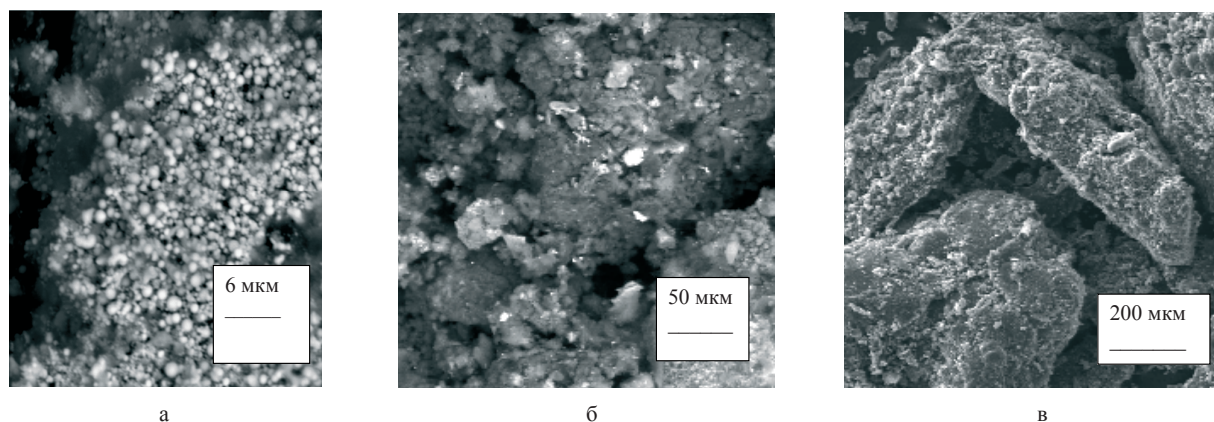


Рис. 4. Микрофотографии порошков, синтезированных в дугах с анодами: а — (C-Fe), б — (C-Si), в — (C-Ti)

Основной примесью исследованных образцов являются атомы кислорода в количестве от 1 до 6 ат. %, которые оказались там, по-видимому, в результате адсорбции после хранения синтезированных материалов в условиях атмосферного воздуха.

На рис. 5 представлены результаты исследований некоторых синтезированных порошков методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На всех спектрах хорошо заметны две полосы в высокочастотной области: вблизи 1345 и 1585 см^{-1} . Эти полосы соответствуют D- и G-линиям графита [1], [2]. G-полоса соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода на графитовой плоскости, а D-полоса характеризует наличие дефектов в графитовых плоскостях. Полуширина этих полос и отношение интенсивностей I_G/I_D (I_G – максимум интенсивности G-линии, I_D – максимум интенсивности D-линии) характеризуют степень графитизации микрочастиц углерода. С этих позиций малая полуширина этих линий на кривой 2 рис. 5 и высокое отношение $I_G/I_D = 4$ указывают на то, что образующиеся в дуге с анодом (C-Si) микрокристаллы графита обладают наиболее совершенной кристаллической структурой. С другой стороны, широкие полосы G, D на кривой 3 и отношение $I_G/I_D = 1$ свидетельствуют о значительном искажении кристаллической структуры микрокристаллов графита, образующихся в дуге с анодом (C-Ti). Асимметричная D-полоса и $I_G/I_D = 1$ на кривой 1 также указывают на наличие искажений структуры микрокристаллитов графита, образующихся в дуге с анодом (C-Fe).

Колебаниям решеток α – Fe и карбида Fe_3C на кривой 1 рис. 5 соответствуют узкие полосы 220, 280 см^{-1} и намного более слабые и широкие полосы 394 и 605 см^{-1} . Помимо этого, два небольших узких максимума, наблюдаемые вблизи полосы 220 см^{-1} (при 126 и 139 см^{-1}), можно приписать радиальным дыхательным модам однослойных углеродных нанотрубок [7]. Учитывая их связь с диаметром d нанотрубок соотношение: $d = K/\omega$, где постоянная $K = 234 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$, ω – Рамановский сдвиг частоты, см^{-1} , получаем $d_1 = 1,9 \text{ нм}$ и $d_2 = 1,7 \text{ нм}$. Таким образом, в продуктах распыления могут находиться ОУНТ указанного диаметра.

На кривой 2 колебаниям решетки карбида SiC следует приписать узкую полосу 492 см^{-1} и слабо заметные полосы 290, 800 и 907 см^{-1} . Две последние полосы, как правило, связывают с поперечной ТО и продольной ЛО оптическими модами колебаний SiC [1]. И наконец, к колебаниям решетки карбида

TiC можно отнести слабые полосы 545 и 674 см^{-1} на кривой 3. Итак, измеренные спектры КР подтверждают наличие графита в синтезированных веществах, дают информацию, по меньшей мере частично, о фоновом спектре синтезированных веществ и указывают на наличие ОУНТ только в продуктах распылении анода (C-Fe).

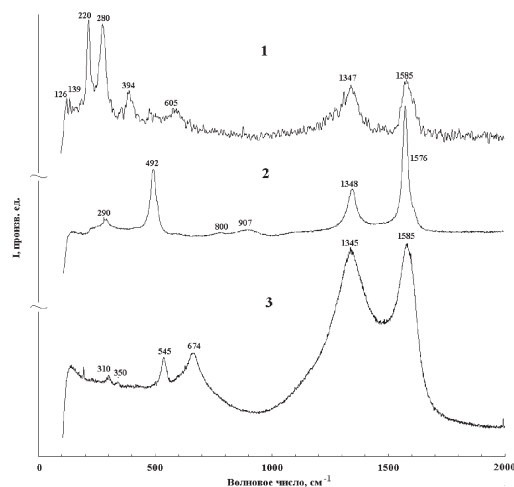


Рис. 5. Спектры КР синтезированных порошкообразных веществ в дуге с анодами: 1 – (C-Fe), 2 – (C-Si), 3 – (C-Ti)

Следует заметить, что все исследованные порошкообразные вещества с целью экстрагирования возможных фуллеренов выдерживались в о-ксилоле по обычной процедуре [6]. Однако никакой заметной окраски этого растворителя не было обнаружено. Таким образом, можно утверждать, что синтез фуллеренов (по крайней мере C_{60} , C_{70}) в наших условиях дугового разряда не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанной методики дугового разряда с графитовыми электродами можно синтезировать карбиды таких разных по свойствам элементов, как железо, кремний, титан и вольфрам. Причем данный элемент может быть использован как в форме изделия, так и в порошкообразном виде. Исследованный способ синтеза, по-видимому, легко масштабируется и может быть применен в производстве. Анализ показывает, что наибольший выход продукта в дуге может быть получен для элементов с температурой плавления, близкой к температуре плавления железа. С целью его эффективного применения для более тугоплавких веществ необходимо изменение режима работы дуги.

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития (ПСР) ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксянов И. Г., Компак М. Е., Кулькова И. В. Комбинационное рассеяние света в мозаичных пленках карбида кремния // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1724–1728.

2. Данилевский А. М., Сморгонская Э. А., Гордеев С. К., Гречинская А. В. Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 132–139.
3. Осипова И. В., Глущенко Г. А., Исакова В. Г. и др. Исследования наночастиц со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка, образующихся при плазмохимическом синтезе в высокочастотном дуговом разряде // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Vol. 3. № 4. P. 294–300.
4. Подгорный В. И. Некоторые результаты исследования распыления шунгита и графита в дуговом разряде // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2008. № 4 (99). С. 37–44.
5. Подгорный В. И., Куш С. Д., Яковлев А. Н., Белашев Б. З. О некоторых результатах исследования синтеза фуллеренов и нанотрубок в условиях аргонового дугового разряда // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2010. № 4 (109). С. 88–105.
6. Подгорный В. И., Куш С. Д., Яковлев А. Н., Блинова Л. Н. Исследование конденсированных продуктов электродугового испарения графита в среде аргона и гелия // Журнал общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 201–206.
7. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
8. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 340 с.
9. Li J., Lio C., Zhao B., Lin Y., Deng Z. Structures and properties of Fe-C fine particles prepared by AC arc discharge // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 195. № 3. P. 470–475.
10. X-ray Diffraction Data Cards. ASTM. Philadelphia.

Podgorniy V. I., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Belashev B. Z., Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Osaulenko R. N., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Ternovoy A. N., Institute of Geology, Karelian Research Center of RAS (Petrozavodsk, Russian Federation)

SYNTHESIS OF CARBIDES IN ARC DISCHARGE PLASMA AND THEIR IDENTIFICATION

Metal carbides have broad application in many fields. Their synthesis at high temperatures in a vacuum or inert gas is one of the best methods of their production. In this work, we report on the carbide formation in the argon arc discharge with graphite electrodes. The evaporated metal (or silicon) is placed inside the anode hole. The X-ray diffractions showed that under these conditions the following carbide substances are formed: Fe_3C with a concentration c of $c = 23\%$, $\text{SiC} - c = 75\%$, $\text{TiC} - c = 40\%$, $\text{WC} - c = 3\%$. The rest of the substances are predominantly structures of hexagonal graphite. The evaporating product of (C-Fe) anode is an exception to this rule. This substance contains pure iron, the volume of which amounts to 55%. It is assumed that iron particles form a metal core covered by a carbon shell. In fact electron micrographs show some spherical objects about 1–2 μm in diameter. The chemical composition of the objects investigated by the electron X-ray spectroscopy is about to 37 at.% Fe and 63 at.% C. Raman Spectra (RS) of some investigated powders show some strips of phonon oscillations of some carbides and D- and G-lines of the graphite. There are two narrow maximums at 126 cm^{-1} and 139 cm^{-1} in the RS spectrum of anode (C-Fe) evaporated products. These maximums are attributed to an atom radial vibration in single-walled carbon nanotubes. Thus, based on this method carbides of some metals such as iron, titan, silicon, and tungsten can be synthesized in argon arc discharge with graphite electrodes.

Key words: arc discharge, graphite, carbides, X-ray diffraction, electron micrograph, Raman spectrum, electron X-ray spectroscopy

REFERENCES

1. Aksyanov I. G., Kompak M. E., Kul'kova I. V. Raman Spectra of Silicon Carbide Mosaic Films [Kombinatsionnoe rasseyaniye sveta v mozaichnykh plenkakh karbida kremniya]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2010. Vol. 52. № 9. P. 1724–1728.
2. Danilevskiy A. M., Smorgonskaya E. A., Gordeev C. K., Grechinskaya A. V. Raman Spectra of a Nanoporous Carbon Fabricated with Silicon and Titanium Carbides [Kombinatsionnoe rasseyaniye sveta v nanoporistom uglerode, poluchaemom iz karbidov kremniya i titana]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2001. Vol. 43. № 1. P. 132–139.
3. Osipova I. V., Glushchenko G. A., Isakova V. G. et al. Investigation of Nanoparticles with Metallic Core-Carbon Shell Structure Created at Plasma-Chemical Synthesis in High Frequency Arc Discharge [Issledovaniya nanochastits so strukturoy metallichesкое yadro – uglerodnaya obolochka, obrazuyushchikhsya pri plazmokhimicheskom sinteze v vysokochastotnom dugovom razryade]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2010. Vol. 3. № 4. P. 294–300.
4. Podgornyy V. I. Some results of investigation of schungite and graphite dispersion by the arc discharge [Nekotorye rezul'taty issledovaniya raspyleniya shungita i grafita v dugovom razryade]. *Uchenye Zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2008. № 4 (99). P. 37–44.
5. Podgornyy V. I., Kushch C. D., Yakovlev A. N., Belashev B. Z. On some Results of Investigation of Carbon Fullerenes and Nanotubes Synthesis by the Argon Arc Discharge [O nekotorykh rezul'tatakh issledovaniya sinteza fullerenov i nanotrubok v usloviyakh argonovogo dugovogo razryada]. *Uchenye Zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2010. № 4 (109). P. 88–105.
6. Podgornyy V. I., Kushch C. D., Yakovlev A. N., Blinova L. N. Investigation of Condensed Products of Graphite to be evaporated by an Argon and Helium Arc Discharge [Issledovanie kondensirovannykh produktov elektrodugovogo ispareniya grafita v srede argona i geliya]. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry]. 2011. Vol. 81. № 2. P. 201–206.
7. Raikov E. G. *Nanotrubki i fullereny* [Nanotubes and Fullerenes]. Moscow, Logos Publ., 2006. 376 p.
8. Storms E. *Tugoplavkie karbidy* [Refractory Carbides]. Moscow, Atomizdat Publ., 1970. 340 p.
9. Li J., Lio C., Zhao B., Lin Y., Deng Z. Structures and properties of Fe-C fine particles prepared by AC arc discharge // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 195. № 3. P. 470–475.
10. X-ray Diffraction Data Cards. ASTM. Philadelphia.

Поступила в редакцию 16.11.2012