

<http://dx.doi.org/10.15589/jnn20140411>

УДК 537.528:546.261

Ц 77

## SYNTHESIS OF CARBIDES OF METALS BY ELECTRODISCHARGE METHOD

### СИНТЕЗ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ МЕТОДОМ

**Pavlo L. Tsolin**

[tsolinpasha@gmail.com](mailto:tsolinpasha@gmail.com)

ORCID: 0000-0003-1046-627X

**Anatolii Yu. Terekhov**

[iiptnan@gmail.com](mailto:iiptnan@gmail.com)

ORCID: 0000-0002-8300-5979

**Nataliia I. Kusкова**

[natalikusкова@mail.ru](mailto:natalikusкова@mail.ru)

ORCID: 0000-0002-0857-1647

**П. Л. Цолин,**

мл. науч. сотр.<sup>1</sup>;

**А. Ю. Терехов,**

инж.<sup>1</sup>;

**Н. И. Кускова,**

д-р техн. наук, проф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Pulse Processes and Technologies of NAS of Ukraine, Mykolayiv*

<sup>2</sup>*National University of Shipbuilding, Mykolayiv*

<sup>1</sup>*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев*

<sup>2</sup>*Национальный университет кораблестроения, г. Николаев*

**Abstract.** Initiation by electric discharge of plasma-chemical reaction which is accompanied by the erosion of electrodes material and by synthesis corresponding carbides is discussed. The object of the research is to establish possibility of synthesis of metal carbides during electrodischarge treatment of hydrocarbon liquid. Electrical discharge in the liquid hydrocarbons is studied experimentally using various materials of electrodes (titanium, aluminum, copper, niobium) as a method of synthesis of metal carbide nanopowders. It has been established that in the process of electrodischarge treatment of cyclohexane amorphous carbon and metal carbide are formed corresponding to electrode material. The results of the experiment allows applying of the method of electrodischarge treatment of hydrocarbons with usage of carbideforming material electrodes for synthesys of metal carbide nanopowders. Conditions which allow obtaining carbide metal nanopowders which could be applied in the powder metallurgy, semiconductor, mining and metalworking industries are established.

**Keywords:** Electrical discharge method, organic liquid, carbides of metals, carbon nanomaterials.

**Аннотация.** Проведены экспериментальные исследования возможности синтеза карбидов металлов электро-разрядным методом. В процессе электро-разрядной обработки циклогексана с применением различных металлических электродов (алюминий, титан, ниобий) получены аморфные углеродные наноматериалы, содержащие соответствующие карбиды ( $Al_4C_3$ , NbC и TiC).

**Ключевые слова:** электро-разрядный метод, органическая жидкость, карбиды металлов, углеродные наноматериалы.

**Анотация.** Проведено експериментальні дослідження можливості синтезу карбідів металів електро-розрядним методом. У процесі електро-розрядної обробки циклогексану з використанням різних металевих електродів (алюміній, титан, ніобій) отримано аморфні вуглецеві наноматеріали, що містять відповідні карбиди ( $Al_4C_3$ , NbC і TiC).

**Ключові слова:** електро-розрядний метод, органічна рідина, карбід металів, вуглецеві наноматеріали.

#### REFERENCES

- [1] Bobrinetskiy I.I., Nevolin V.K., Simunin M.M., Tekhnologiya proizvodstva uglerodnykh nanotrubok metodom kataliticheskogo piroliza iz gazovoy fazy etanola [Technology of production of carbon nanotubes by catalytic pyrolysis from gas phase of ethanol]. *Khimicheskaya tekhnologiya – Chemical technology*, 2007, no. 2, pp. 58–62.
- [2] Bulyarskiy S.V. Nukleatsiya klasterov katalizatorov pri roste uglerodnykh nanotrubok [Nucleation of clusters of catalyst at carbon nanotubes grows]. *ZhTF – Tech.Phys.*, 2011, vol. 81, issue 11, pp. 66–70.
- [3] Bulyarskiy S.V. *Uglerodnye nanotrubki: tekhnologiya, upravlenie svoystvami, primeneniye* [Carbon nanotubes: technology, regulation of properties, application]. Ulyanovsk, UIGU Publ., 2010. 399 p.

- [4] Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostructure, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2009. 416 p.
- [5] Kuskova N.I., Vovchenko O.I., Petrichenko S.V., Maliushevska A.P., Tsolin P.L., Baklar V.Yu., Zubenko O.O. *Ustanovka dlia oderzhannia vuhletsevykh nanomaterialiv* [Installation for production of carbon nanomaterials] Patent UA, no. a 2012 09469, 2012.
- [6] Vovchenko O.I., Kuskova N.I., Petrichenko S.V., Bohuslavskiy L.Z. *Sposib pererobky orhanichnykh rozchynnykiv abo ikh vidkhodiv* [Method of processing of organic solvents or their waste products] Patent UA, no. a 2011 08413, 2011.
- [7] Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyushevskaya A.P., Tsolin P.L., Petrichenko L.A., Smalko A.A. *Poluchenie uglerodnykh nanomaterialov v protsesse obrabotki organicheskikh zhidkostey* [Production of carbon nanomaterials in the process of treatment of organic liquids]. *EOM – ETM*, 2010, no. 2, pp. 72–76.
- [8] Kuskova N.I., Dubovenko K.V., Petrichenko S.V., Tsolin P.L., Chaban S.O. *Elektrozaryadnaya tekhnologiya i oborudovanie dlya polucheniya novykh uglerodnykh nanomaterialov* [Electrodischarge technology and equipment for production of new carbon nanomaterials]. *EOM – ETM*, 2013, no. 3, pp. 35–42.

### ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Получение наноматериалов электроразрядным методом прочно заняло свою нишу среди других методов. Синтез углеродных наноматериалов в процессе электроразрядной обработки (ЭРО) органических жидкостей [5–8] неизбежно сопровождается включением частиц материала электродов и разрядной камеры в продукты синтеза.

Металлы группы железа являются катализаторами процессов дегидратации (разрыва С–Н связей) молекул и формирования различных наноструктур [1–3]. Активное взаимодействие углеродных радикалов и металлических частиц, образующихся вследствие эрозии электродов, может приводить к образованию карбидов микро- и наноразмеров.

### АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Нанопорошки металлов и их соединений в настоящее время начинают широко использоваться в полупроводниковой промышленности, порошковой металлургии, для производства композиционных и керамических материалов с уникальными свойствами. Нанопорошки карбидов металла [4] применяют для создания сплавов с улучшенными механическими свойствами для горнодобывающей и металлообрабатывающей промышленности. За счет значительного уменьшения размера частиц порошков снижается на 200...300 °С температура спекания и повышаются физико-химические и физико-механические свойства готовых изделий. При переходе в нанобласть за счет снижения размера зерна повышаются твердость и износостойкость изделий, их термостойкость и коррозионная стойкость в агрессивных средах. Использование нанопорошков карбидов молибдена и вольфрама в технологии нанесения гальванофоретических и композиционных электролитических покрытий на детали оборудования химического производства, работающих

в условиях коррозионно-эрозионного износа, повышает срок их службы в 4–5 раз.

Таким образом, развитие отраслей, в которых применяют нанопорошки карбидов, зависит от результатов разработки новых высокоэффективных и высокопроизводительных методов получения нанопорошков с требуемыми свойствами.

**ЦЕЛЮЮ СТАТЬИ** является исследование возможности синтеза карбидов металла в процессах электроразрядной обработки циклогексана.

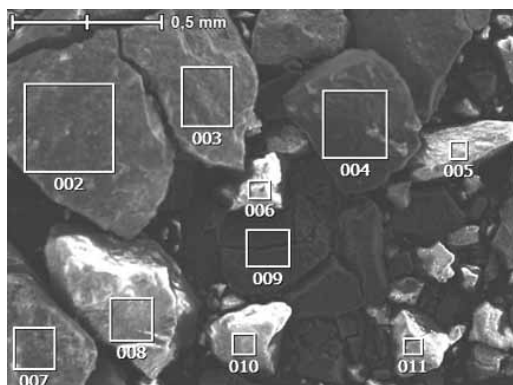
### ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

В основу методики исследования положен электрический разряд генератора импульсных токов на межэлектродный промежуток. Разрядную камеру заполняли циклогексаном (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Электрический разряд осуществляли при энергии в импульсе от 100 до 150 Дж с частотой следования от 3 до 20 Гц.

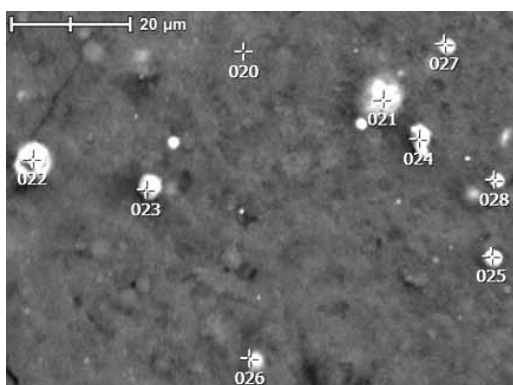
В ходе эксперимента варьировали материал электродов (титан, алюминий, медь и ниобий). Продукты электроразряда центрифугировали, растворитель декантировали, а твердофазный компонент высушивали в естественных условиях.

Морфологию и состав порошковых наноконгломератов определяли с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800 HS.

На рис. 1 представлены SEM-изображения и состав наноконгломератного материала, полученного при электроразрядной обработке циклогексана с использованием в качестве материала электродов алюминиевых сплавов. Видно, что образцы относительно гомогенны (см. рис. 1,а, табл. 1) по элементному составу, представляют собой дисперсную систему типа «твердый золь» с наноразмерной дисперсионной углеродной средой и полидисперсной металлической фазой (см. рис. 1,б). Максимальный размер частиц не превышает 10 мкм.



а



б

Рис. 1. Микрофотография углеродного наноматериала, содержащего микрочастицы электродов

Таблица 1. Химический состав, % мас., обозначенных на рис. 1,а участков

Memo	C	O	Mg	Al	Si	Total
2	37,93	21,99	2,87	36,78	0,42	100
3	40,94	23,45	2,57	32,56	0,49	100
4	49,98	27,5	1,4	21,12	–	100
5	51,07	24,36	1,63	22,48	0,46	100
6	50,82	21,83	1,81	25,33	0,21	100
7	32,65	24,98	2,93	38,95	0,49	100
8	47,67	16,82	2,01	33,13	0,37	100
9	50,99	17,71	2,24	28,74	0,32	100
10	49,09	19,41	1,64	29,87	–	100
11	48,86	18,61	2,2	29,95	0,39	100

Микрофотографии и химический состав полученных наноматериалов (табл. 2) указывают на значительное содержание частичек близкой к сферической формы, которые образуются вследствие эрозии электродов.

Как следует из данных табл. 2, металлическая фаза может присутствовать как в виде чистого металла, так и в виде соответствующего карбида. Наличие незначительного количества магния и крем-

ния обусловлено их присутствием в алюминиевых сплавах.

Таблица 2. Химический состав, % мас., обозначенных на рис. 1,б участков

Memo	C	O	Mg	Al	Si	Total
20	53,82	20,04	1,89	24,24	–	100
21	27,88	2,77	–	67,57	1,78	100
22	22,01	2,79	–	73,84	1,36	100
23	31,01	9,55	0,13	58,85	0,46	100
24	31,88	10,51	0,23	56,3	1,08	100
25	35,33	3,42	–	59,66	1,58	100
26	45,22	11,32	1,1	41,6	0,75	100
27	35,68	14,94	0,36	48,3	0,72	100
28	36,66	5,16	0,33	57,52	0,33	100

Как следует из результатов рентгенофазового анализа (рис. 2), фазовый состав наноматериала, полученного при использовании алюминиевых электродов, – аморфный углерод, Al и карбид  $Al_4C_3$ .

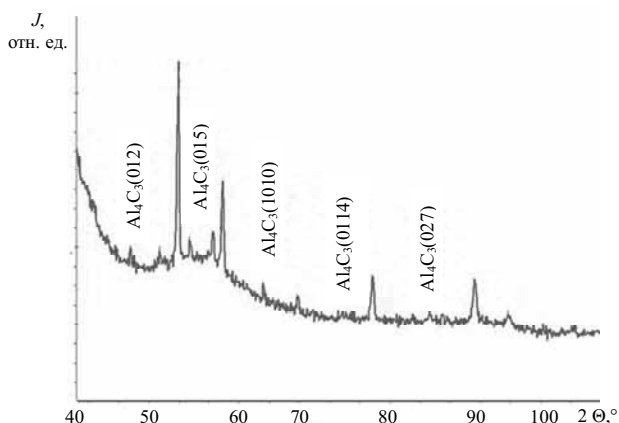
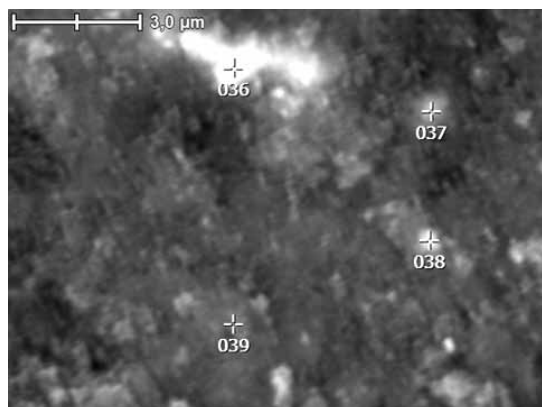


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов ЭРО циклогексана при использовании электродов из алюминиевого сплава

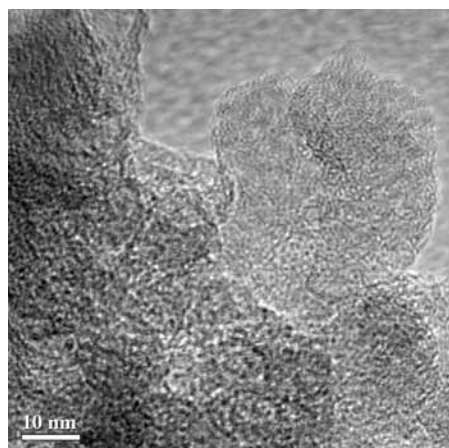
На рис. 3 представлены изображения наноматериала, полученного при электроразрядной обработке циклогексана с использованием в качестве материала электродов ниобия. Результаты химического состава порошка приведены в табл. 3.

Как видно из дифрактограммы электроразрядных продуктов (рис. 4), при использовании ниобиевых электродов в процессе ЭРО циклогексана действительно происходит синтез аморфного углерода и карбида ниобия.

Электронно-микроскопические исследования с использованием оборудования с высокой разрешающей способностью позволили зафиксировать частичку ниобия карбида диаметром 25 нм, окруженную графитовой оболочкой (рис. 5).



a



b

Рис. 3. Микрофотографии порошка, полученного ЭРО циклогексана при использовании ниобиевых электродов (увеличение: а – ×5000; б – ×20000)

Таблица 3. Химический состав, % мас., обозначенных на рис. 3 участков образца

Memo	C	Nb	Total
36	68,43	31,57	100
37	66,86	33,14	100
38	73,30	26,70	100
39	92,82	7,18	100

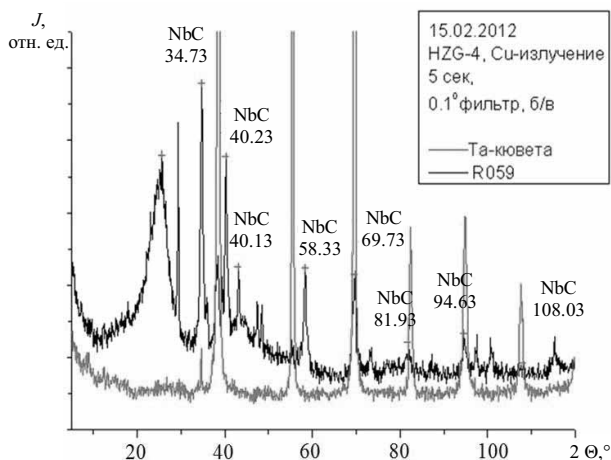


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов ЭРО циклогексана при использовании ниобиевых электродов

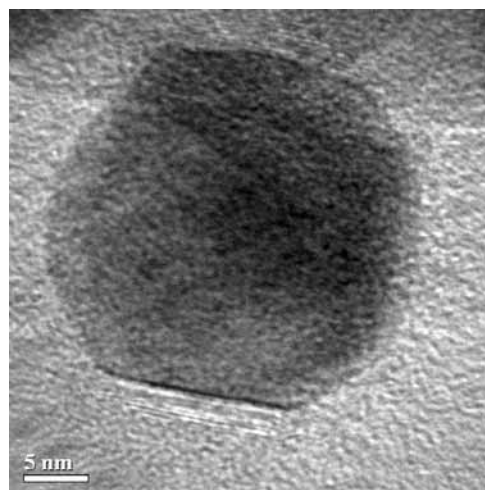


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение высокой разрешающей способности частички ниобия карбида

При использовании электродов из разных материалов – алюминия и титана, согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 6), электроразрядные процессы в циклогексане приводят к синтезу карбидов алюминия и титана. Фазовый состав наноматериала – аморфный углерод, Al, карбиды  $Al_4C_3$  и TiC.

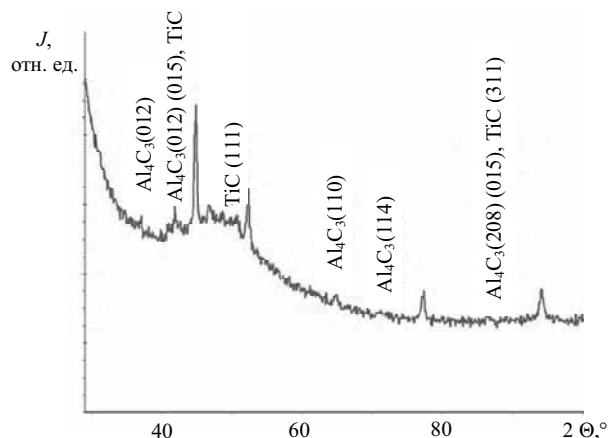


Рис. 6. Дифрактограмма продуктов ЭРО циклогексана при одновременном использовании алюминиевого и титанового электродов

Как следует из рис. 7, при использовании электродов из меди и титана, электроразрядные процессы в циклогексане приводят к синтезу только карбида титана, так как медь не является карбидообразующим элементом. Фазовый состав наноматериала – аморфный углерод C, медь Cu, карбид титана TiC.

Таким образом, на компонентный и фазовый состав порошков существенную роль оказывает материал электродов.

Показана принципиальная возможность использования электроразрядной обработки органических жидкостей с целью получения карбидов алюминия, титана и ниобия.

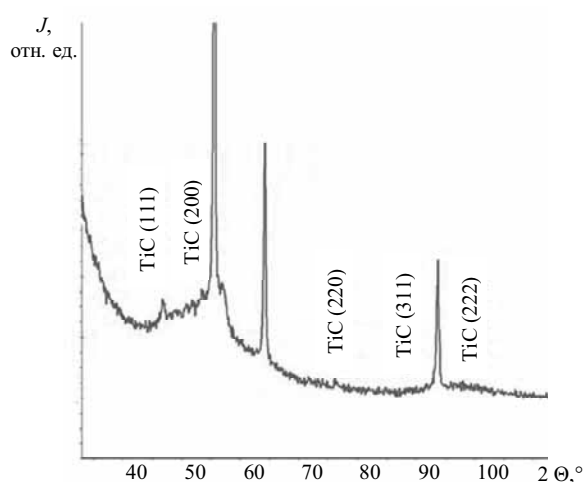


Рис. 7. Дифрактограмма продуктів ЕРО циклогексана при використанні мідного і титанового електродів

Первая, и основная, стадия образования карбида на поверхности металлов – гетерогенная реакция разложения углеводородов, в которой молекула углеводорода хемосорбируется на поверхности металла. После последовательного отщепления атомов водорода атомы углерода реагируют с металлом. В результате происходят растворение углерода в металле и образование карбида металла.

### ВИВООДИ

1. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность синтеза карбидов металлов электроразрядным методом.

2. Электроразрядная обработка циклогексана с применением различных металлических электродов (алюминий, титан, ниобий) позволяет получать углеродный аморфный наноматериал, содержащий соответствующие карбиды ( $Al_4C_3$ , NbC и TiC).

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Бобринецкий, И. И.** Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза из газовой фазы этанола [Текст] / И. И. Бобринецкий, В. К. Неволин, М. М. Симунин // Химическая технология. – 2007. – № 2. – С. 58–62.
- [2] **Булярский, С. В.** Нуклеация кластеров катализаторов при росте углеродных нанотрубок [Текст] / С. В. Булярский // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 64–70.
- [3] **Булярский, С. В.** Углеродные нанотрубки: технология. Управление свойствами, применение [Текст] / С. В. Булярский. – Ульяновск : УлГУ, 2010. – 399 с.
- [4] **Гусев, А. И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2009. – 416 с.
- [5] **Пат. 103278 Україна, МПК (2013.01) C01B 31/00.** Установка для одержання вуглецевих наноматеріалів [Текст] / Н. І. Кускова, О. І. Вовченко, С. В. Петриченко, А. П. Малюшевська, П. Л. Цолін, В. Ю. Баклар, О. О. Зубенко ; заявник і патентовласник Ін-т імпульсних процесів і технологій НАН України. – № а2012 09469 ; заявл. 03.08.12 ; опубл. 25.09.13, Бюл. № 18. – 5 с.
- [6] **Пат. 100467 Україна, МПК (2012.01) C01B 31/06.** Спосіб переробки органічних розчинників або їх відходів [Текст] / О. І. Вовченко, Н. І. Кускова, С. В. Петриченко, Л. З. Богуславський ; заявник і патентовласник Ін-т імпульсних процесів і технологій НАН України. – № а2011 08413 ; заявл. 04.07.11 ; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24. – 4 с.
- [7] Получение углеродных наноматериалов в процессе обработки органических жидкостей [Текст] / Н. И. Кускова, А. Н. Ющишина, А. П. Малюшевская [и др.] // ЭОМ. – 2010. – № 2. – С. 72–76.
- [8] Электроразрядная технология и оборудование для получения новых углеродных наноматериалов [Текст] / Н. И. Кускова, К. В. Дубовенко, С. В. Петриченко, П. Л. Цолин, С. О. Чабан // ЭОМ. – 2013. – № 3. – С. 35–42.

© П. Л. Цолін, А. Ю. Терехов, Н. І. Кускова

Надійшла до редколегії 24.04.2014

Статтю рекомендує до друку член редколегії ЗНП НУК  
д-р техн. наук, проф. *О. М. Дубовий*