

УДК 533.9.07.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.10

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ТРЕХФАЗНОГО ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА ПОСТОЯННОГО ТОКА ДЛЯ СИНТЕЗА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© П. В. Поваляев*, А. Я. Пак, А. И. Кокорина,
А. В. Власов, Ж. С. Болатова

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

*Email: pvp13@tpu.ru

Поиск и совершенствование методов получения материалов, обладающих перспективными свойствами, в настоящее время является одной из основных задач промышленности. В данной работе приведено исследование режимов работы трехфазного дугового реактора малой мощности на примере синтеза соединения карбида вольфрама. Использование трехфазной конфигурации разрядного контура обеспечивает повышенный выход готовой продукции. В качестве исходных образцов использовались порошки чистого углерода и вольфрама. По итогам эксперимента был получен порошок на основе карбида вольфрама, в составе порошка идентифицированы фазы WC и W₂C. Процесс синтеза карбида вольфрама сопровождался регистрацией параметров дугового реактора. С использованием инфракрасной камеры осуществлены измерения температуры поверхности графитовых элементов системы с дальнейшим построением матрицы распределения теплового поля. При регистрации газовой смеси, выделяющейся в процессе синтеза, подтверждено формирование газового слоя, состоящего из соединений CO и CO₂, что предотвращает окисление конечного продукта синтеза. Регистрация электрических параметров системы также является важным аспектом в исследовании режимов работы дугового реактора; по результатам работы было определено, что расчетное количество подводимой энергии составляет ~ 0.3 кВт·ч, показания, зарегистрированные электрическим счетчиком, составляют ~ 0.33 кВт·ч.

Ключевые слова: карбид вольфрама, распределение теплового поля, электрические параметры дугового реактора, трехфазный дуговой реактор.

1. Введение

Известно, что карбид вольфрама WC обладает перспективными физическими свойствами (высокая твердость, износостойкость, высокие температуры плавления [1]), из-за которых он применяется в сферах бурения горных пород, изготовления режущих инструментов и штампов, в обрабатывающей промышленности. Чаще всего карбид вольфрама используется в качестве абразивного материала и защитного покрытия для режущих инструментов [2]. Также он применяется в области ядерной энергетики [3] и микроэлектроники [4].

Помимо вышеперечисленного, было установлено, что карбиды переходных металлов, включая карбид вольфрама, обладают каталитическими свойствами, близкими к свойствам благородных металлов (Pt, Pd и т.д.). Карбид вольфрама характеризуется высокой коррозионной стойкостью, стабильностью в жестких условиях, высокой каталитической активностью [5]. На практике установлено, что применение карбида вольфрама в качестве катализатора в реакциях получения водорода нецелесообразно ввиду высоких значений перенапряжения, при этом карбид вольфрама можно применять в качестве носителя катализатора [6]. Существует необходимость в неуглеродном носителе катализатора, так как окисление углерода приводит к изолированию частиц платины. Было установлено, что совместное применение платины и карбида вольфрама повышает активность и снижает стоимость катализатора и энергозатраты [7].

На данный момент известно множество методов получения карбида вольфрама: химическое осаждение из паровой фазы [8], искровое плазменное спекание [9], восстановление триоксида вольфрама WO₃ [10], перемалывание в шаровых мельницах [11], обработка поверхности высокоинтенсивными ионными пучками [12] и т.д. Одним из перспективных методов синтеза карбида вольфрама является электродуговая методика синтеза [13]. Существует перспективная модификация данного метода, главная особенность которой заключается в отсутствии необходимости создания вакуума или защитной газовой среды в процессе синтеза. Это возможно благодаря эффекту самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха. По сравнению с прямым аналогом, данный метод отличается простотой эксплуатации и дешевой [14].

В связи с необходимостью получения большого количества синтезируемого материала для исследований возникает необходимость в повышении массы конечного продукта. Обычный подход, используемый для увеличения объемов производства, заключается в увеличении мощности, подводимой к загружаемому объему шихты. Однако такой подход экономически нецелесообразен при большом объеме сырья. Это связано с широким распределением теплового поля в реакционной зоне, что существенно повышает длительность процесса и расход

исходных компонентов. Также выравнивание теплового поля реакционной зоны возможно путем увеличения длительности плазменной обработки. Однако такой подход может привести к разрушению токоведущих элементов разрядного контура и частичной кристаллизации готового продукта.

В настоящее время известны устройство и принцип работы дуговых печей, активно используемых в промышленности для плавки металлов и других материалов [15]. В основе работы дуговых печей также заложен тепловой эффект электрической дуги, а использование печей трехфазного тока обеспечивает равномерное распределение теплового поля. Но использование подобного типа оборудования в лабораторных исследованиях затруднено ввиду необходимости подведения большого количества мощности (600–800 кВт·ч) и низкой цикличности, что обусловлено высокой продолжительностью одного рабочего цикла реактора и, соответственно, длительностью охлаждения элементов системы. Таким образом, целью данной работы является апробация трехфазного дугового реактора постоянного тока малой мощности и исследование параметров получения материалов в воздушной среде на примере синтеза порошка карбида вольфрама.

2. Методика исследований

Для проведения исследований по синтезу карбида вольфрама использовался разработанный ранее трехфазный дуговой реактор постоянного тока [16]. В основу работы данного типа реактора заложена безвакуумная электродуговая методика синтеза уникальных соединений, в частности карбидов и боридов переходных металлов, что представлено в предыдущих исследованиях научной группы [17–19].

Трехфазный дуговой реактор постоянного тока включает в себя два основных модуля: модуль электропитания и реакторную зону (разрядный контур реактора). Главным отличием в устройстве трехфазного дугового реактора от однофазного является использование промышленной трехфазной сети 380 В для питания источников постоянного тока (ИПТ), что также привело к необходимости в использовании трехфазной конструкции разрядного контура реактора. Реализация модуля питания основана на использовании трех источников постоянного тока, а именно однофазных инверторных сварочных аппаратов марки Deko DKWM220A (напряжение питания 220 В, мощность 8.8 кВт и диапазон рабочих токов с возможностью регулирования от 20 до 220 А). Питание ИПТ осуществляется от трехфазной сети 380 В, где для получения однофазного напряжения 220 В одна из фаз сети и нейтральная шина подключаются к одному из трех источников постоянного тока, что позволяет повысить суммарную мощность реактора до ~ 26 кВт. Далее выводы источников питания посредством проводного подключения подключаются к электрододержателям, предназначенным для установки графитовых электродов (тиглей и стержней). Положительные выводы ИПТ подводятся на три вертикально расположенные стальные гильзы, под установку графитовых стержней (анод). Отрицательные выводы ИПТ закрепляются на алюминиевую пластину с углублениями для установки графитовых тиглей (катод).

С целью повышения качества получаемого продукта проведена серия экспериментов, в результате которой определена оптимальная конструкция катода, которая обеспечивает синтез порошка на основе карбида вольфрама массой 30 г. На основании направляющей стойки производилась установка алюминиевой пластины, где устанавливался графитовый тигель (высота 55 мм и внешний диаметр 50 мм). Внутренние стенки данного тигля оборачивались графитовым войлоком, после чего в полость тигля помещался тигель меньших размеров (высота 20 мм и внешний диаметр 30 мм), куда осуществлялась загрузка исходной смеси. Для предотвращения попадания примесей в продукт синтеза, малый графитовый тигель накрывался графитовой крышкой. Сверху над внутренним тиглем со смесью в независимые стальные гильзы устанавливались графитовые стержни (диаметр 8 мм и длина 125 мм). Для установки гильз используется диэлектрический переходник цилиндрической формы с тремя равноудаленными сквозными отверстиями, где гильзы закрепляются в форме треугольника. Перемещение стержней осуществляется движением диэлектрического переходника по направляющей стойке посредством рычажного механизма.

Для подготовки исходной смеси использовались чистые порошки вольфрама и углерода. Гомогенизация смеси осуществлялась с использованием вибрационной мельницы Retsch MM 500 nano. Смесь порошков массой 30 г и в атомарном соотношении W:C = 1:1 загружалась в помольный стакан из диоксида циркония, куда также помещались 8 шаров из диоксида циркония диаметром 12 мм. Далее смесь порошков подвергалась смешиванию в течение одного часа с установленной частотой работы вибрационной мельницы 25 Гц.

Подготовленная смесь порошков ($m = 30$ г) помещалась в полость графитового тигля и закрывалась графитовой крышкой. Тигель с исходной смесью устанавливался в графитовый тигель больших размеров. После запуска источников постоянного тока графитовые стержни посредством рукояти перемещались вдоль направляющей стойки до соприкосновения с графитовой крышкой. С целью улучшения качества инициации дуговых разрядов стержни удерживались в течение 15 с в режиме короткого замыкания с графитовой крышкой. Данный этап позволяет повысить температуру графитовых элементов системы путем резистивного нагрева, тем самым обеспечив стабильное горение дуговых разрядов на начальном этапе рабочего цикла реактора. После предварительного нагрева графитовых электродов, стержни отводятся на расстояние разрядного промежутка ($L \approx 0.5–1$ мм) и

происходит инициация дуговых разрядов. Горение дуговых разрядов обеспечивается путем регулирования разрядного промежутка на заданном расстоянии, по истечении заданного времени ($t = 120$ с) графитовые стержни перемещаются в начальное положение, что приводит к погасанию дуговых разрядов.

С использованием аналитических весов серии «Ньютон ГЛС» реализовано измерение и расчет массового баланса основных элементов системы и продукта синтеза. Фиксация значений массы происходила до и после эксперимента.

Регистрация электрических показателей происходила с использованием следующего аналитического оборудования: фиксация напряжения осуществлялась с помощью цифрового осциллографа марки Rigol DS1052E, для регистрации тока использовались токоизмерительные клещи марки UNI-T UT210D. Дополнительно электрическая энергия регистрировалась трехфазным счетчиком «Меркурий 234».

Количественный анализ состава формирующейся газовой смеси (CO , CO_2 , O_2), образующейся в процессе электродугового синтеза карбида вольфрама, проводился на поточном газоанализаторе Тест-1 (Бонер, Россия). Для отбора проб в верхней части стенки внешнего графитового тигля было выполнено сквозное отверстие, куда устанавливается стальная трубка для отбора образующихся газопазных соединений.

Для исследования распределения теплового поля внешнего и внутреннего тиглей использовался бесконтактный метод измерения температуры. Для измерения температуры на поверхностях тиглей использовалась инфракрасная камера коротковолнового диапазона Optris PI 1M с диапазоном температур от 575 °C до $1\ 800$ °C.

Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000 s ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) использовался для проведения рентгенофазового анализа. Полученный порошок карбида вольфрама помещался в стандартную алюминиевую кювету.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние параметров работы дугового реактора на расход электродов

Использование электродуговой методики синтеза предполагает возможность управления фазовым составом и характеристиками продукта путем изменения основных характеристик электродугового реактора – силы тока, установленной на каждом источнике постоянного тока, а также временем воздействия дугового разряда на исходную смесь. Экспериментальная серия осуществлялась при изменении времени горения дугового разряда в диапазоне от 30 до 120 с (шаг 30 с) при фиксированном значении силы тока 200 А и при изменении значения силы тока с 100 до 200 А (шаг 50 А) при фиксированном времени горения дугового разряда 90 с.

В табл. 1 представлена зависимость массового баланса элементов системы от параметров работы трехфазного дугового реактора: силы тока разрядного контура и времени синтеза.

Таблица 1

Влияние режимов работы дугового реактора на массовый баланс элементов системы

№	Ток, А	Время, с	Δm электрода, г			Δm тигля, г		Δm крышки, г	Выход продукта, %
			1	2	3	Внешний	Внутренний		
1	200	120	3.69	3.183	3.483	2.221	-0.006	-0.096	95.51
2	200	90	2.803	2.866	2.775	1.620	0.000	-0.041	97.77
3	200	60	2.275	2.243	2.364	0.630	-0.337	-0.289	95.29
4	200	30	0.624	0.610	0.685	0.012	-0.129	-0.132	95.35
5	150	90	1.419	1.876	1.813	1.341	-0.437	-0.594	95.17
6	100	90	0.550	0.621	0.254	-1.787	-0.170	-0.083	97

При анализе данных, полученных из серий экспериментов, наблюдается изменение массы следующих элементов системы: графитовых стержней и внешнего графитового тигля. Увеличение продолжительности горения дуговых разрядов с 30 до 120 с при максимальном значении силы тока 200 А приводит к увеличению расхода электродов и внешнего тигля. Помимо этого, увеличение силы тока также приводит к повышенному расходу электродов. Изменение массы элементов системы можно объяснить устройством и принципом работы дуговых реакторов постоянного тока. Процесс инициации дуговых разрядов с последующим горением сопровождается эффектом массопереноса от анода к катоду ввиду особенности работы дуговых реакторов на источниках постоянного тока [20–21]. Таким образом, при горении дугового разряда происходит разрушение графитовых стержней с переносом частиц графита на катод, таким образом происходит формирование катодного депозита на графитовой крышке. Различие масс расхода электродов при значении силы тока 100 А, вероятно, вызвано малым значением тока, что может нарушать стабильность горения дугового разряда.

Как отмечалось ранее, в процессе горения дугового разряда масса внешнего графитового тигля уменьшается, в свою очередь, масса внутреннего тигля остается практически неизменной. Такой эффект массопереноса вызван тем, что процесс синтеза реализуется в открытой воздушной среде. Ввиду того, что горение дугового разряда сопровождается высокой температурой (в диапазоне $10\ 000$ – $12\ 000$ К [22]), происходит нагрев графитовых тиглей, что приводит к окислению внешнего графитового тигля кислородом. Следовательно, происходит

разрушение внешнего тигля с образованием соединений монооксида CO и диоксида CO₂ углерода. Также окислению подвергаются частицы углерода, образующиеся в процессе разрушения графитовых стержней. Следовательно, формирующаяся газовая смесь газов CO и CO₂ обеспечивает экранирование реакционной зоны, предотвращая окисление продукта синтеза, при этом разрушения внутреннего тигля и графитовой крышки также не происходит. Данный эффект описан в предыдущих работах научной группы [17; 19] и может быть подтвержден количественным анализом формирующейся газовой смеси, приведенным в пункте 3.3.

Использование конфигурации разрядного контура, описанной в пункте 2, обеспечивает выход готового продукта $\approx 96\%$ от массы загружаемого сырья (30 г). Потеря 4% массы исходного сырья может быть связана с испарением остаточной влаги из исходной смеси или же пригоранием продукта синтеза к крышке или стенкам графитового тигля.

3.2. Исследование электрических показателей реактора

На рис. 1а представлена принципиальная схема трехфазного реактора с включением в электрическую цепь осциллографа для измерения напряжения. Показания напряжения, зарегистрированные с использованием цифрового осциллографа представлены на рис. 1б. Анализ изменения значений напряжения позволяет выделить 4 основных стадии процесса: 1) инициация дуговых разрядов, 2) резистивный нагрев графитовых электродов в режиме короткого замыкания, 3) горение дуговых разрядов, 4) погасание дугового разряда.

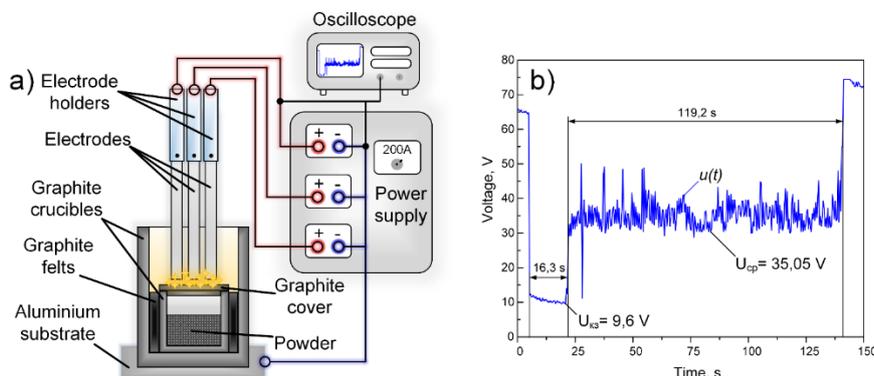


Рис. 1. а) Принципиальная схема трехфазного дугового реактора постоянного тока, б) зависимость напряжения от времени в рабочем цикле дугового реактора.

В момент запуска источников постоянного тока напряжение на электродах равно разности потенциалов источника постоянного тока (~ 64 В). При инициации дуговых разрядов напряжение на электродах принимает значение напряжения короткого замыкания (~ 9.6 В). После резистивного нагрева графитовых электродов (15 с) в режиме короткого замыкания, начинается процесс горения дугового разряда, значение напряжения соответствует дуговой стадии ~ 35 В. При погасании дуговых разрядов напряжение возрастает до начальных значений разности потенциалов источника питания. Повышенное значение напряжения после погасания дугового разряда может быть вызвано инерционностью системы измерения.

По зарегистрированным данным тока и напряжения был осуществлен расчет показаний подведенной энергии, затраченной на один рабочий цикл дугового реактора, полученные данные сравнивались с показаниями электрического счетчика. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показания электрической энергии за рабочий цикл трехфазного дугового реактора

Номер эксперимента	Ток, А	Время, с	Расчетная энергия, кВт·ч	Зарегистрированная энергия (электросчетчик), кВт·ч
1	200	120	0.293	0.34
2	200	120	0.306	0.34
3	200	120	0.296	0.32

По данным полученным с электросчетчика, потребление электрической энергии на один рабочий цикл реактора при максимальных параметрах составило ~ 0.33 кВт·ч, в свою очередь, расчетное значение электрической мощности составляет ~ 0.3 кВт·ч. Отличие между расчетными и зарегистрированными показаниями может быть вызвано как погрешностью средств измерений, используемых для регистрации показаний электрической мощности, так и спецификой измерения значений с помощью осциллографа и токоизмерительных клещей. При использовании трехфазного счетчика регистрация показаний происходит с начала запуска дугового реактора а и до момента его отключения. Такой цикл измерения включает в себя затраты на работу выпрямительно-инверторного блока, а также потери при нагреве токоведущих частей реактора. При регистрации электрических характеристик

с использованием осциллографа и токоизмерительных клещей фиксация напряжения происходит только в момент эксперимента (от момента инициации дугового разряда до его погасания), не учитывая работу источников постоянного тока до и после эксперимента.

3.3. Количественный анализ газовой среды

На *рис. 2* представлена концентрация формирующейся газовой смеси от времени. Для регистрации показаний использовались две конфигурации разрядного контура: при пустом катоде (*рис. 2a*) и при установке внутреннего тигля с исходной смесью (*рис. 2b*).

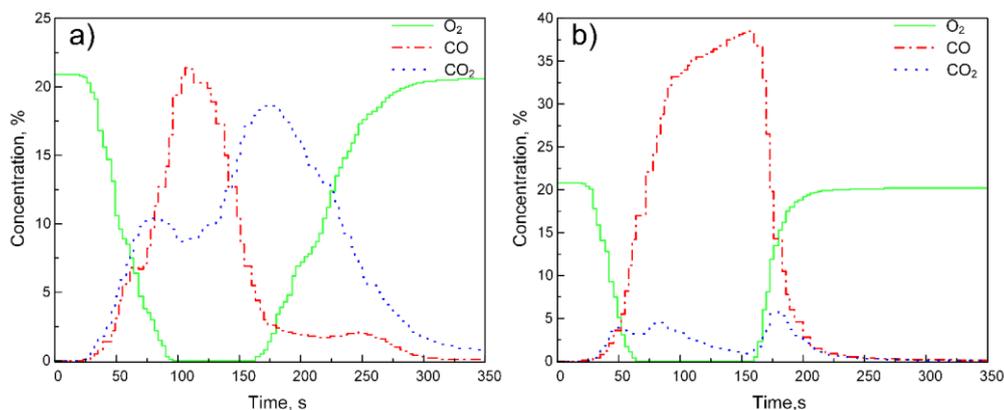


Рис. 2. Зависимость концентраций компонентов газовой смеси CO, CO₂, O₂ от времени: а) без исходной смеси и внутреннего тигля, б) при загрузке порошковой смеси и установке внутреннего тигля.

Анализ *рис. 2a* позволяет установить, что в момент инициации дугового разряда происходит снижение концентрации кислорода до 0%, при этом наблюдается существенный рост концентрации газовых соединений CO и CO₂. Таким образом, эффект экранирования реакционной зоны реактора сохраняется при использовании трехфазного дугового реактора. Далее при поддержании горения дугового разряда концентрация кислорода находится на минимальном значении в течение 58 с. По окончании процесса горения дуговых разрядов происходит рост концентрации кислорода до начальной концентрации, т.е. происходит заполнение зоны реакции воздушной средой. Стоит отметить, что отсутствие кислорода в зоне реакции приводит к увеличению концентрации монооксида углерода CO, в свою очередь, концентрация диоксида углерода CO₂ снижается. В момент погасания дуговых разрядов наблюдается обратный процесс: концентрация CO снижается, а концентрация CO₂ повышается. Такой эффект может быть вызван дефицитом O₂ в зоне реакции при горении разрядов, в результате чего происходит формирование соединения CO вместо CO₂. При погасании разряда происходит заполнение реакционной зоны воздухом, в результате чего происходит окисление соединения CO до CO₂.

При анализе *рис. 2b* также зафиксировано снижение концентрации кислорода до 0% и выделение газов CO и CO₂. Однако снижение концентрации O₂ происходит за меньший промежуток времени, при поддержании горения дуговых разрядов минимальное значение концентрации кислорода наблюдается в течение 96 с. Вероятно, такой эффект связан с установкой внутреннего тигля в графитовый тигель, в результате чего снижается объем воздуха, заполняющего реакционную зону, и, следовательно, отбор формирующейся газовой среды происходит в непосредственной близости от места инициации дугового разряда. Т.е. место инициации дуговых разрядов происходит между электродами и графитовой крышкой, а не у дна внешнего графитового тигля. Таким образом, процесс снижения концентрации O₂ ускоряется, и, соответственно, по завершении протекания процесса синтеза заполнение рабочей камеры воздухом ускоряется. Повышенное содержание оксида углерода в данном случае также можно объяснить отбором газов в непосредственной близости от места инициации разряда. Ввиду переноса места инициации дугового разряда доступ кислорода к месту отбора газовой смеси снижается, что предотвращает окисление оксида углерода до диоксида углерода.

3.4. Исследование температурных режимов работы реактора

Исследование распределения теплового поля в процессе термического воздействия дугового разряда осуществлялось с помощью тепловизионной съемки. На *рис. 3* представлена фотограмма распределения температур на поверхности внешнего тигля.

Согласно *рис. 3*, в момент инициации дугового разряда после предварительного резистивного нагрева тиглей происходит повышение температуры верхней части внешнего тигля. Ввиду ограниченного диапазона температур инфракрасной камеры (от 575 °C до 1 800 °C) на большинстве участков тигля в момент инициации разряда температура поверхности равна нижнему пределу камеры – 575 °C, соответственно, зарегистрированная температура на данном этапе эксперимента может не соответствовать истинному значению. При увеличении длительности воздействия дугового разряда наблюдается увеличение температуры поверхности тигля и формирование

градиента температур. В данном случае на протяжении всего эксперимента наибольшие показания температур зафиксированы в верхней части тигля, то есть в непосредственной близости от места привязки дуговых разрядов. Соответственно, при отдалении от места инициации температура на поверхности тигля снижается. После завершения эксперимента и погасания дуговых разрядов начинается процесс охлаждения катода и происходит выравнивание теплового поля, что приводит к равномерному распределению температур на всей поверхности тигля $\sim 1\ 050\ ^\circ\text{C}$.

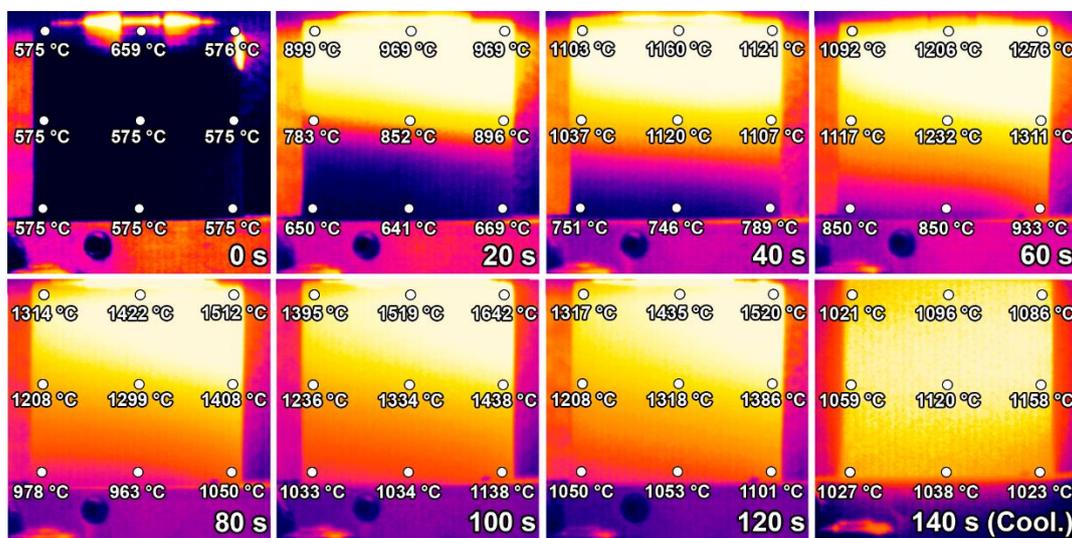


Рис. 3. Распределение температурного поля на внешнем графитовом тигле в процессе термического воздействия дугового разряда постоянного тока.

Следующим этапом изучения распределения температурного поля в реакционной зоне, являлся процесс регистрации температур на поверхности внутреннего тигля. Для этого в стенке внешнего тигля выполнена проточка в форме прямоугольника, размеры проточки соответствуют высоте внутреннего тигля. Измерение температур осуществлялось в верхней, средней и нижней частях внутреннего тигля, как представлено на *рис. 4*.

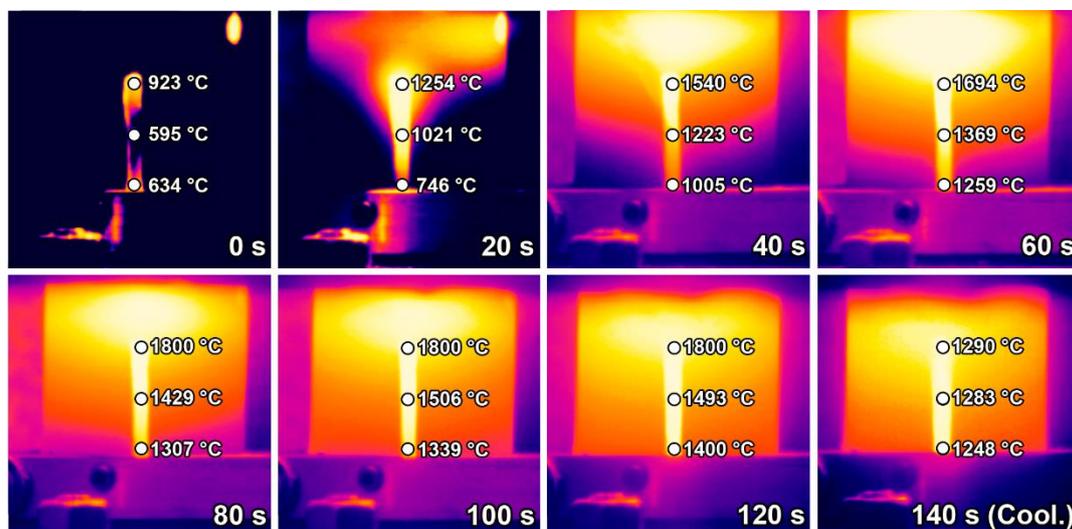


Рис. 4. Распределение температурного поля на внутреннем графитовом тигле в процессе термического воздействия дугового разряда постоянного тока.

По полученному изображению распределения теплового поля видно, что в момент инициации наблюдается повышение температуры в верхней и нижней точке тигля. С увеличением продолжительности воздействия дуговых разрядов, температура внутреннего тигля повышается. При времени воздействия 80 с, температура в верхней части тигля достигает предела измерения инфракрасной камеры ($1\ 800\ ^\circ\text{C}$) и поддерживается вплоть до момента погасания дуговых разрядов. Максимальная зафиксированная температура в нижней части внутреннего тигля составляет $\sim 1\ 400\ ^\circ\text{C}$. В данном случае полученные значения также могут отличаться от истинных, т.к. при выполнении проточки в стенке внешнего тигля и изоляционного слоя между тиглями (графитового войлока) нарушается теплоизоляционный слой реакционной зоны, в результате повышается скорость охлаждения внутреннего

тигля ввиду воздействия на него внешней среды. Также стоит отметить, что при оптическом способе измерения температур возможны искажения показаний, вызываемые излучением дуги.

3.5. Рентгенофазовый анализ образца

С использованием рентгенофазового анализа определялся фазовый состав полученного порошка карбида вольфрама, картина рентгеновской дифракции представлена на *рис. 5*.

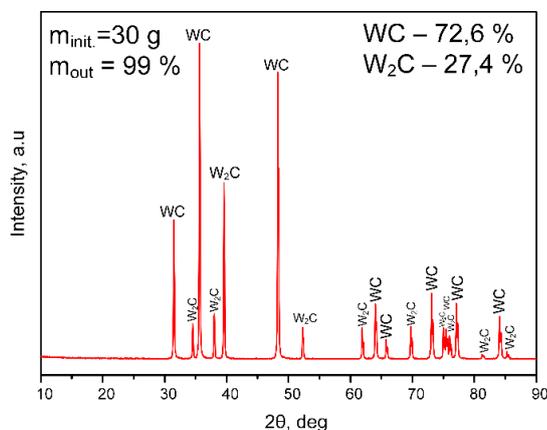


Рис. 5. Картина рентгеновской дифракции образца, полученного при плазменной обработке на трехфазном электродуговом реакторе постоянного тока.

При анализе рентгеновских дифрактограмм в полученном образце идентифицируются высокоинтенсивные максимумы карбида вольфрама WC, которым соответствуют максимумы на $2\theta \approx 31^\circ$, 35° и 48° , а также максимумы фазы W_2C на $2\theta \approx 34^\circ$, 38° и 39° . Идентифицированная фаза карбида вольфрама W_2C является фазой, которая образуется при дефиците углерода в составе исходной смеси [23]. Вероятно, причиной появления фазы с дефицитом углерода является окисление и испарение исходного углерода кислородом, содержащимся в реакционной зоне до момента инициации дугового разряда. Отсутствие фаз исходных компонентов свидетельствует о полной переработке исходного сырья и равномерном распределении теплового поля, следовательно, температур, формирующихся в реакционной зоне, достаточно для полного протекания реакции между исходными компонентами и дальнейшего образования карбида вольфрама. Также стоит отметить отсутствие оксидных соединений в составе продукта синтеза, что подтверждает сохранение эффекта самоэкранирования реакционной зоны. Посредством программного пакета PowderCell 2.4 выполнен количественный анализ идентифицированных в образце фаз, в результате чего было установлено, что полученный порошок карбида вольфрама содержит 72.6% WC и 27.4% W_2C .

4. Выводы

По совокупности представленных данных можно сделать вывод о возможности увеличения выхода получаемого продукта путем масштабирования безвакуумного электродугового реактора. В рамках данной работы было проведено исследование режимов работы трехфазного дугового реактора постоянного тока на примере получения порошка на основе карбида вольфрама.

Определение электрической энергии, затрачиваемой на рабочий цикл дугового реактора при максимальных параметрах, осуществлялось с использованием аналитического оборудования: осциллографа, токоизмерительных клещей и электрического счетчика. По расчетным данным, количество электрической энергии, затрачиваемой на рабочий цикл реактора, составляет ~ 0.3 кВт·ч, в свою очередь, показания, полученные с электрического счетчика, составляют ~ 0.33 кВт·ч. С помощью инфракрасной камеры произведено измерение температуры катода, после чего была построена матрица распределения теплового поля в реакционной зоне. Определено, что в нижней точке внутреннего тигля с загруженной исходной смесью температура поверхности тигля достигает ~ 1400 °C, а в верхней точке ~ 1800 °C, что является пределом измерения инфракрасной камеры.

Возможность проведения синтеза в атмосфере воздуха является особенностью используемой методики синтеза, что позволяет отказаться от использования специализированного оборудования по созданию защитной среды. При количественном анализе формирующейся газовой среды доказано, что при масштабировании дугового реактора и переходе на трехфазное строение разрядного контура эффект самоэкранирования зоны реакции газами CO и CO_2 сохраняется.

Образец, полученный в процессе электродугового синтеза, был проанализирован методом рентгенофазового анализа. В результате чего было определено, что порошок содержит в себе фазы карбида вольфрама, а именно WC = 72.6% и W_2C = 27.4%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №FSWW-2022-0018).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tripathy H., Sudha C., Paul V. T. et al. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2022. Vol. 104. 105804. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105804.
2. Zambrano G., Prieto P., Perez F. et al. Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films // Surface and Coatings Technology. 1998. Vol. 108–109. Pp. 323–327. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00686-0.
3. Zhang H., Li D.Y. Effects of sputtering condition on tribological properties of tungsten coatings // Wear. 2003. Vol. 255. No. 7–12. Pp. 924–932. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00154-6.
4. Uhlmann E., Bergmann A., Bolz R., Gridin W. Application of Additive Manufactured Tungsten Carbide Tool Electrodes in EDM // Procedia CIRP. 2018. Vol. 68. Pp. 86–90. DOI: 10.1016/j.procir.2017.12.027.
5. Vijayakumar P., Senthil Pandian M., Lim S. P. et al. Facile synthesis of tungsten carbide nanorods and its application as counter electrode in dye sensitized solar cells // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. Vol. 39. Pp. 292–299. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.05.023.
6. Wu M., Shen P. K., Wei Z. et al. High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // Journal of Power Sources. 2007. Vol. 166. No. 2. Pp. 310–316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.108.
7. Shen P. K., Yin S., Li Z., Chen C. Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55. No. 27. Pp. 7969–7974. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.03.025.
8. Ikenoue T., Yoshida T., Miyake M. et al. Fabrication and mechanical properties of tungsten carbide thin films via mist chemical vapor deposition // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 829, 154567. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154567.
9. Jiang Y., Yang J. F., Zhuang Z. et al. Characterization and properties of tungsten carbide coatings fabricated by SPS technique // Journal of nuclear materials. 2013. Vol. 433. No. 1–3. Pp. 449–454. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.10.020.
10. Wang K. F., Sun G. D., Wu Y. D. et al. Size-controlled synthesis of high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction-carburization process // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. Vol. 84. Pp. 362–369. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104975.
11. Zhang F. L., Wang C. Y., Zhu M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling // Scripta Materialia. 2003. Vol. 49. No. 11. Pp. 1123–1128. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.009.
12. Remnev G. E., Uglov V. V., Shymanski V. I. et al. Formation of nanoscale carbon structures in the surface layer of metals under the impact of high intensity ion beam // Applied Surface Science. 2014. Vol. 310. Pp. 204–209. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.068.
13. Kuz'michev E. N., Nikolenko S. V., Balakhonov D. I. Preparation of tungsten carbide from scheelite concentrate using concentrated energy fluxes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Vol. 52. Pp. 619–623. DOI: 10.1134/S0040579518040164.
14. Su Y., Wei H., Li T. et al. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // Materials Research Bulletin. 2014. Vol. 50. Pp. 23–25. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.10.013.
15. Toulouevski Y. N., Zinurov I. Y. Innovation in electric arc furnaces: Scientific basis for selection. 2010. Vol. 2. DOI: 10.1007/978-3-642-03802-0.
16. Патент РФ №2 791 977 C1, 15.03.2023.
17. Pak A. Y., 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. Vol. 93, 105343. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105343.
18. Pak A. Y., Grinchuk P. S., Gumovskaya A. A., Vassilyeva Y. Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC5 in self-shielding DC arc discharge plasma // Ceramics International. 2022. Vol. 48. No. 3. Pp. 3818–3825. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.165.
19. Pak A. Y., Korchagina A. P., Gumovskaya A. A. et al. Energy-efficient direct current arc plasma synthesis of tantalum carbide powder by advanced vacuum-free method // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2023. Vol. 112. 106131. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2023.106131.
20. Arora N., Sharma N. N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // Diamond and Related Materials. 2014. Vol. 50. Pp. 135–150. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.10.001.
21. Berkman J. A., Ramakrishnan S., Jain G., Haridoss P. Aligning carbon nanotubes, synthesized using the arc discharge technique, during and after synthesis // Carbon, 55,185–195(2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2012.12.025
22. Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties // Carbon. 2013. Vol. 58. Pp. 92–98. DOI: 10.1016/J.CARBON.2013.02.036.
23. Luković J., Babić B., Bučevac D. et al. Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders // Ceramics International. 2015. Vol. 41. No. 1. Pp. 1271–1277. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.057.

Поступила в редакцию 17.09.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.10

OPERATION MODES INVESTIGATION OF THREE-PHASE DC ARC REACTOR FOR TUNGSTEN CARBIDE SYNTHESIS

© P. V. Povalyaev*, A. Ya. Pak, A. I. Kokorina,
A. V. Vlasov, Zh. S. Bolatova

*National Research Tomsk Polytechnic University
30 Lenin Avenue, 634050 Tomsk, Russia.*

**Email: pvp13@tpu.ru*

Search and improvement of methods for obtaining materials with promising properties is currently one of the main tasks of industry. This paper presents the study of operation modes of a three-phase low-power arc reactor on the example of tungsten carbide compound synthesis. The use of a three-phase discharge configuration provides an increased yield of final products. Pure carbon and tungsten powders were used as initial samples. According to the results of the experiment, a powder based on tungsten carbide was obtained, WC and W₂C phases were identified in the powder composition. In addition, the process of tungsten carbide synthesis was accompanied by registration of arc reactor parameters. Using an infrared camera, measurements of the graphite components surface temperature of the system were carried out with further construction of the thermal field distribution matrix. The gas mixture registration emitted during the synthesis process confirmed the formation of a gas layer consisting of CO and CO₂ compounds, which prevents oxidation of the final product of synthesis. The registration of electrical parameters of the system is also an important aspect in the study of operation modes of the arc reactor. According to the results of the work, it was determined that the estimated amount of energy input is ~ 0.3 kWh, the readings from the electric meter are ~ 0.33 kWh.

Keywords: tungsten carbide, thermal field distribution, arc reactor electrical parameters, three-phase arc reactor.

Received 17.09.2023.