УДК 544.558
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375
Шифр специальности ВАК: 1.3.8, 2.4.4

Влияние энергетики процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукт переработки вольфрамового рудного концентрата

А.Я. Пак, А.И. Кокорина✉, Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉aik48@tpu.ru

Аннотация. ***Актуальность*** исследования обусловлена проблемой развития методов получения карбида вольфрама, особенно из вольфрамсодержащих отходов. В качестве решения предлагается безвакуумный электродуговой метод, отличающийся простотой эксплуатации и дешевизной по сравнению с прямым аналогом – электродуговым методом в защитной газовой среде. Полученный продукт может быть применен в качестве носителя катализатора в реакциях получения водорода. ***Цель:*** определить силу тока и введенную в систему энергию, необходимые для получения продукта с преобладанием гексагональной фазы карбида вольфрама WC из вольфрамового рудного концентрата безвакуумным электродуговым методом, и исследовать образец, в котором преобладает фаза карбида вольфрама. ***Объект:*** электродуговой синтез порошка на основе карбида вольфрама в открытой воздушной среде из вольфрамового рудного концентрата. ***Методы:*** измельчение в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M, магнитная сепарация, безвакуумный электродуговой метод синтеза, рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 s (λ=1,54060 Å), сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом на базе микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой OXFORD X-Max, просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией и дифракцией электронов на выбранной области на базе микроскопа JEM-2100F, растровая электронно-ионная микроскопия на базе микроскопа QUANTA 200 3D. ***Результаты.*** Построена зависимость фазового состава продукта безвакуумного электродугового синтеза при значениях силы тока от 50 до 220 А; методом корундовых чисел определена массовая доля каждой из идентифицируемых фаз в продукте синтеза; определены ток и введенная в систему энергия, обеспечивающие наибольшую долю карбида вольфрама WC в продукте синтеза; проведено исследование продукта, содержащего наибольшую долю карбида вольфрама WC, методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: Карбид вольфрама, вольфрамовый рудный концентрат, электродуговой синтез, плазма, открытая воздушная среда

Благодарности: Работа выполнена при поддержке программы Государственного задания вузам (проект № FSWW-2022-0018).

Для цитирования: Влияние энергетики процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукт переработки вольфрамового рудного концентрата / А.Я. Пак, А.И. Кокорина, Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 174–183. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375

UDC 544.558
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375

Influence of non-vacuum electric arc synthesis energy on the product of tungsten ore concentrate processing

A.Ya. Pak, A.I. Kokorina✉, Yu.L. Shanenkova, I.I. Shanenkov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉aik48@tpu.ru

Abstract. ***Relevance.*** The problem of developing methods for obtaining tungsten carbide, especially from tungsten-containing waste. As a solution, a non-vacuum electric arc method is proposed. It is easy to operate and cheap compared to a direct analogue (arc discharge method in inert gas atmosphere). The resulting product can be used as a catalyst carrier in hydrogen production reactions. ***Aim.*** To determine the current and the energy entered in the system, it is necessary to obtain a product with a largest proportion of the hexagonal phase of tungsten carbide WC from tungsten ore concentrate by a non-vacuum electric arc method and investigate a sample with the largest proportion of tungsten carbide phase. ***Object.*** Electric arc synthesis in open air from tungsten ore concentrate. ***Methods.*** Grinding in a SAMPLE SPEX 8000M ball mill, magnetic separation, non-vacuum electric arc method of synthesis, X-ray phase analysis on a Shimadzu XRD 7000s X-ray diffractometer (λ=1.54060 Å), scanning electron microscopy combined with X-ray fluorescence energy-dispersive analysis based on a TESCAN VEGA 3 microscope SBU with OXFORD X-Max prefix, transmission electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy and selected area electron diffraction based on the JEM-2100F microscope, scanning electron-ion microscopy based on the QUANTA 200 3D microscope. ***Results.*** The authors have built the dependence of the phase composition of the product of non-vacuum electric arc synthesis on current from 50 to 220 A. Mass fraction of each of the identified phases in the synthesis product was determined using the reference intensity ratio. The current and the energy entered in the system, which provide the largest proportion of tungsten carbide WC in the synthesis product, are determined. The authors studied the product containing the largest proportion of tungsten carbide WC using scanning and transmission electron microscopy methods.

Keywords: Tungsten carbide, tungsten ore concentrate, electric arc discharge synthesis, plasma, open-air environment

Acknowledgements: The work was supported by the program of the State Assignment for Universities (project no. FSWW-2022-0018).

For citation: Pak A.Ya., Kokorina A.I., Shanenkova Yu.L., Shanenkov I.I. Influence of non-vacuum electric arc synthesis energy on the product of tungsten ore concentrate processing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 174–183. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375

Введение

Карбид вольфрама WC – это широко применяемый материал, который характеризуется относительно высокой температурой плавления (~3050 К), высокой твердостью (18 ГПа при 300 К) и теплопроводностью (~84 Вт/(м·К) при 300 К), а также относительно низким удельным электрическим сопротивлением (4,96–5,3 мкОм·см при 300 К) [1–3]. Наиболее широко WC применяется в качестве защитных покрытий для режущих инструментов [2–6, 8] или в качестве абразива. Также данный материал перспективен в областях ядерной энергетики [1, 8] и электроники [6, 7].

Помимо вышеперечисленного, карбид вольфрама рассматривается как перспективный электрокатализатор, близкий по своим свойствам к металлам платиновой группы (Pt, Pd и т. д.) и потенциально способный заменить их в реакциях получения водорода [9, 10]. Ввиду высокой стабильности в агрессивных щелочных и кислотных средах, коррозионной стойкости, а также высокой плотности состояний электронов [11] карбид вольфрама рассматривается в качестве стабильной основы для формирования композитных электрокаталитических материалов. Так, встречаются самые разные композитные материалы на основе карбида WC: с N-графеном (W_xC@NG), с графитом и углеродными нанолистами (CNS@WC/GF), с пористыми углеродными додекаэдрами, легированными азотом (WC-W_2C/PNCDs), а также композиты типа WC@C в оболочках из графеноподобного углерода [12–14]. Таким образом, применение WC в качестве носителя катализатора выглядит перспективным, так как повышает его активность, снижает энергию активации реакции и стоимость в силу частичной замены платины Pt [13–16].

Существует множество методов получения карбида вольфрама: химическое осаждение из паровой фазы [17] и искровое плазменное спекание [18], карботермическое восстановление оксида вольфрама WO_3 и сопутствующая карбонизация [19], высокоэнергетическое перемалывание в шаровых мельницах [20], плазменно-пучковые методы [21], обработка поверхности высокоинтенсивными ионными пучками [22], электрический взрыв проводников [23]. Все они зачастую реализуются с использованием чистого вольфрама в качестве прекурсора или его оксида, которые уже были получены из вольфрамовой руды. Такая пробоподготовка исходного сырья (вольфрама или оксида вольфрама) имеет ряд недостатков в силу многостадийности процессов выделения чистых компонентов из исходных руд, большого количества затрачиваемых ресурсов и отходов [24]. Основными минералами для производства вольфрама являются шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит (Fe, Mn)WO_4. Традиционный метод получения WC из руды включает в себя измельчение до нужного гранулометрического состава, флотацию для шеелита и магнитную или гравитационную сепарацию для гюбнерита и получение оксида вольфрама WO_3 [25]. Далее оксид вольфрама восстанавливают до чистого вольфрама, и только затем получают карбид вольфрама из смеси вольфрама и углерода.

В последние годы появляются работы, посвященные получению WC из руды на одной из начальных стадий с последующим выделением данной фазы, например, карботермическим восстановлением в присутствии угля и магния с последующей очисткой продукта синтеза [26]. Также одним из методов переработки руды и синтеза кристаллических фаз карбида вольфрама является электродуговой синтез [27]. Существует перспективная модификация данного метода, характеризующаяся отсутствием вакуума или защитной газовой среды [28, 29]. При инициировании дугового разряда между графитовыми электродами происходит интенсивное выделение угарного и углекислого газов, которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. Данный метод отличается от традиционного электродугового меньшей энергоемкостью, повышенной производительностью и существенно упрощенной схемой дугового реактора [30, 31].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по оценке влияния энергетических параметров процесса безвакуумного электродугового синтеза на состав продуктов переработки вольфрамового рудного концентрата, полученных из отходов горно-обогатительного производства.

Материалы и методы

В качестве исходного материала использовался вольфрамовый рудный концентрат в виде грубодисперсного порошка (средний размер частиц 100 мкм) из Джидинского вольфрам-молибденового комбината. Согласно данным производителя, данный концентрат содержит вольфрама до 42,0 мас. %, железа до 16,2 мас. %, марганца до 8,8 мас. %, кальция до 3 мас. %, а также другие элементы (алюминий, кремний, титан, цирконий, свинец) до 30 мас. %.

С целью уменьшения содержания железа в исходном сырье проводилась магнитная сепарация. Массовая доля выделенной магнитной фракции составила 36,2 мас. %. Затем полученный немагнитный порошок подвергался сушке в атмосферной печи в течение 15 мин, при скорости нагрева 25 °С/мин и температуре 150 °С. В результате массовая доля воды не превышала 3 %. Высушенные порошки впоследствии измельчались в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M в течение 30 мин.

Эффективность магнитной сепарации была подтверждена данными рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1, 2). Измерения проводили с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора BRUKER S1 TITAN.

Таблица 1. *Элементный состав руды после магнитной сепарации*

Table 1. *Ore elemental composition after magnetic separation*

Элемент Element	Измерение/Measurement			Среднее Average
	Первое First	Второе Second	Третье Third	
	%			
W	81,01	80,43	81	80,81
Fe	6,18	6,29	5,92	6,13
Pb	1,94	1,84	1,85	1,88
Mn	6,54	6,51	6,53	6,53
Ca	1,23	1,33	1,4	1,32

Таблица 2. *Элементный состав части руды, удаленной в результате магнитной сепарации*

Table 2. *Elemental composition of part of the ore removed during magnetic separation*

Элемент Element	Измерение/Measurement			Среднее Average
	Первое First	Второе Second	Третье Third	
	%			
W	37,81	37,68	37,58	37,69
Fe	51,57	51,82	51,55	51,65
Pb	2,24	2,06	2,18	2,16
Mn	3,7	3,75	3,78	3,74
Ti	2,26	2,35	2,5	2,37

В качестве источника углерода был взят сибирский углеродный носитель (сибунит). Сибунит перемешивали с обработанным вольфрамовым рудным концентратом в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M в течение 30 мин при отношении масс сибунита и обработанного вольфрамового рудного концентрата, равном 1/4,1

Экспериментальные исследования по электродуговому синтезу карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата проводились на электродуговом реакторе совмещенного типа. Графитовые электроды подключались к однофазному источнику постоянного тока с максимальной мощностью 10 кВт. Исходные материалы (вольфрамовый рудный концентрат и углерод) помещали в полый графитовый катод в форме тигля, в полости которого поджигался разряд. В данной работе рассматривали изменение общей энергетики процесса за счёт варьирования амплитуды тока дугового разряда при неизменных параметрах длительности протекания процесса и стехиометрическом соотношении закладываемых компонентов руда/углерод. В ходе горения дугового разряда регистрировались вольтамперные характеристики дуги цифровым осциллографом Rigol DS1052E, и фиксировалась температура внешней стенки катода с использованием высокотемпературного пирометра Benetech GM1850.

Рентгенофазовый анализ исходного рудного концентрата и полученных материалов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s (λ=1,54060 Å, графитовый монохроматор) с использованием базы данных PDF4+. Рентгеновские дифрактограммы обрабатывались в программной среде SearchMatch по данным карточек базы данных PDF4+. Морфология частиц в составе порошков и их элементный состав анализировались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа марки TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДС) химического состава OXFORD X-Max (производитель TESCAN, Чехия). Ускоряющее напряжение для СЭМ съемки и анализа составляло 20 кВ с током зонда в пределах 4–11,5 нА. Локальный рентгеноспектральный анализ выполнялся с предварительной калибровкой интенсивности зонда (11,4–11,5 нА), которая производилась по кобальтовому стандарту при рабочем (фокусном) расстоянии 15 мм. СЭМ-изображения были получены на двух детекторах: вторичных электронов (SE –secondary electrons) и обратно-рассеянных электронов (BSE – backscattered electrons). Снимки, полученные при детекторе SE, отражают контраст рельефа поверхности (или топо-контраст), снимки при детекторе BSE – контраст состава поверхности (или фазовый контраст). Далее в подписи к рисункам с СЭМ-изображениями указывается соответствующий тип детектора. Кроме того, с использованием системы с электронным и сфокусированными пучками QUANTA 200 3D (ускоряющее напряжение: 200–30000 В непрерывно, разрешение: 3,5 нм при 30 кВ в режиме ESEM, <15 нм при 3 кВ в режиме низкого вакуума) были получены микроснимки синтезированного материала. Просвечивающую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией и дифракцией электронов на выбранной области проводили с использованием микроскопа JEM-2100F (JEOL Ltd., Токио, Япония). Интерпретация дифракции электронов была произведена в программе Gatan Microscopy Suite.

Исследование влияния силы тока разрядного контура на фазовый состав продукта синтеза

Исходные данные серии экспериментов по оценке влияния энергетических параметров процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукты переработки вольфрамового рудного концентрата представлены в табл. 3. Общая подведенная энергия варьировалась путем изменения величины силы тока разрядного контура при неизменном времени протекания реакции. Варьирование величины разрядного тока от 50 до 220 А осуществлялось путем управления схемой питания и изменением соответствующего положения рукоятки трансформатора (более детальная схема питания стенда приведена в [31]). Предельные выбранные значения по силе тока обусловлены рядом объективных факторов. При величине тока менее 50 А не происходит самоэкранирования воздушного объема зоны реакции за счёт выделения угарного и углекислого газов, что не позволяет синтезировать карбиды. Верхний предел по току обусловлен конструкционными особенностями источника питания, не позволяющими превышать указанного значения, а также общими литературными данными, свидетельствующими о нецелесообразности работы в таких условиях [31]. Увеличение силы тока сверх указанного значения возможно, но потребует изменения всей системы, включая повышение массогабаритных показателей стенда и проектирование отдельной линии электропитания.

Таблица 3. *Данные серии экспериментов с изменением силы тока разрядного контура*

Table 3. *Data from a series of experiments with variations in the current of the discharge circuit*

Время, с Time, s	Сила тока, А Current, A	Соотношение масс углерода и руды Carbon and ore mass ratio	Масса исходного порошка, г Initial powder mass, g	Масса продукта синтеза, г Synthesis product mass, g	Энергия, кДж Energy, kJ
45	50	1/4,1	1	0,76	96,4
45	100			0,81	166,8
45	150			0,55	291,5
45	220			0,42	367,5

Таким образом, варьирование величины силы тока разрядного контура позволило управлять величиной подведенной энергии в широком диапазоне: от 96,4 до 367,5 кДж. Регистрация температурных параметров на внешней стенке катода позволила установить, что в максимальном рассматриваемом режиме уровень температуры вне зоны реакции достигает 1800 °С, соответственно, в непосредственной зоне формирования дуги может составлять до 3000–5000 °С [31]. Этого хватает для эффективной переработки исходных прекурсоров, испарения излишков углерода и отдельных неорганических веществ [32] и протекания реакции карбидообразования между вольфрамом, составляющим большую массу исходной смеси, и свободным углеродом. Справедливость подобных суждений находит отражение в практически двукратном изменении массы синтезированных образцов, которая ожидаемо уменьшается при увеличении общей энергетики и соответствующем росте температуры.

Синтезированные в ходе проведения серии экспериментов образцы без какой-либо дополнительной пробоподготовки анализировались методом рентгеновской дифракции. На рис. 1 представлены соответствующие дифрактограммы образцов, полученных при различной силе тока разрядного контура, с идентифицированными кристаллическими фазами. Установлено, что увеличение общей энергетики процесса за счет варьирования силы тока разрядного контура положительным образом сказывается на уменьшении доли оксидных фаз в составе синтезированных продуктов. Также наблюдается рост массового выхода гексагональных фаз карбида вольфрама WC и W_2C, причем при величинах тока 100 и 150 А доминирующей фазой является W_2C, а при 220 А на соответствующей рентгенограмме преимущественно наблюдаются только максимумы, характерные для монокарбида вольфрама. Отсутствие отражений от кристаллических плоскостей оксидных фаз, присутствующих в исходном сырье, свидетельствует о практически полной переработке исходного вольфрамового рудного концентрата при указанных параметрах системы (силе тока 220 А и общей энергетике 367,5 кДж).

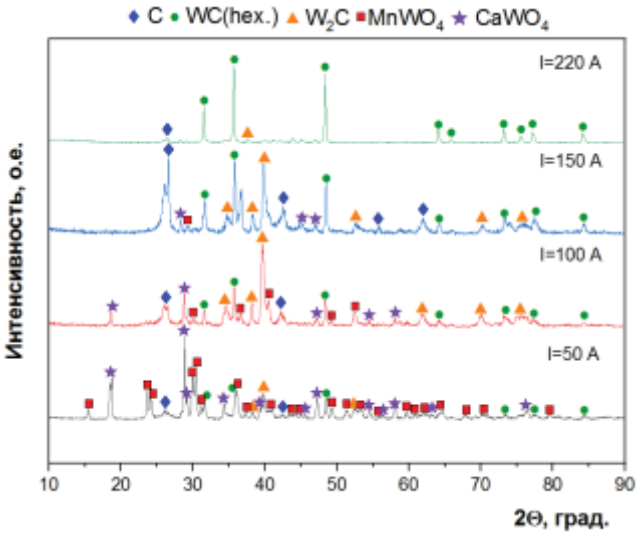

Рис. 1. *Зависимость фазового состава продукта электродугового синтеза от силы тока разрядного контура*

Fig. 1. *Dependence of the phase composition of the product of electric arc synthesis on the current of the discharge circuit*

Корректность интерпретации полученных данных подтверждается результатами рентгенофазового анализа, осуществленного методом корундовых чисел (рис. 2). Наглядно видно снижение массового содержания оксидных фаз с ростом энергетики процесса и, в частности, силы тока, а также увеличение выхода карбидных фаз, начиная со значения 150 А. При оптимальных параметрах выход гексагональной фазы карбида вольфрама WC составляет практически 50 мас. %, а оставшуюся долю занимает углерод, который образуется в результате электроэрозии графитовых электродов.

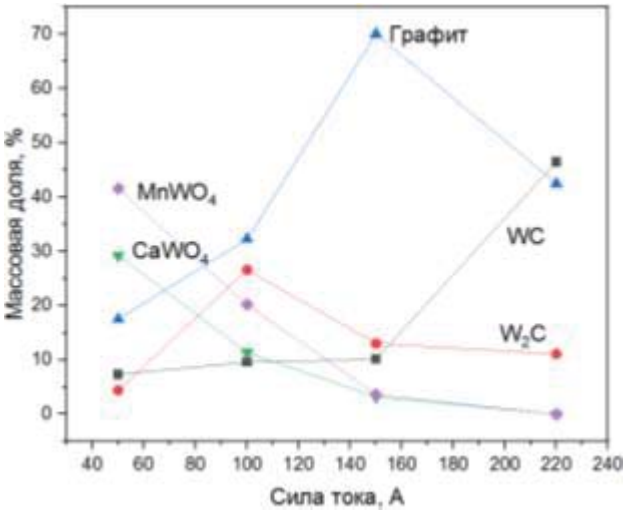

Рис. 2. *Зависимость массовой доли фаз, содержащихся в продукте синтеза, от силы тока разрядного контура*

Fig. 2. *Dependence of the mass fraction of the phases contained in the synthesis product on the current of the discharge circuit*

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа установлено, что реализация безвакуумного электродугового синтеза в рассматриваемой системе позволяет при определенной энергетике процесса, задаваемой силой тока разрядного контура, получить продукт с преобладанием гексагональной фазы карбида вольфрама WC. При этом оставшуюся долю практически полностью составляет углерод, что потенциально свидетельствует о формировании композита WC/C. Стоит отметить, что для переработки 1 г исходной смеси сибунита и вольфрамового рудного концентрата, согласно расчётам, требуется всего ~0,27 кВт·ч/г.

Исследование морфологических особенностей продуктов синтеза

Основную массу продукта, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, *а*), составляют агломераты размерами от единиц мкм до ~150 мкм. При ближайшем рассмотрении (рис. 3, *б*, *в*) удается идентифицировать в составе как крупных, так и мелких агломератов наличие плотноспеченных более мелких частиц, что, по всей видимости, обусловлено относительно длительным протеканием греющего тока, вызыва-

ющего рост температуры до ~4000–5000 °С. При этом наблюдается присутствие и аморфных образований, для которых характерно отсутствие кристаллов в структуре.

СЭМ-изображения синтезированного продукта в режиме обратно рассеянных электронов (Backscattered electrons – BSE) и в режиме вторичных электронов (Secondary electrons – SE) позволяют однозначно идентифицировать наличие углеродных структур и подтвердить результаты рентгенофазового анализа, свидетельствующего о доминировании карбида вольфрама WC и углерода (рис. 4, *a*, *b*). Сравнение этих двух изображений дает основание предположить, что частицы карбида вольфрама, имеющие правильное строение с ровными гранями и характеризующиеся изометричной формой (преимущественно октаэдрической и кубической), которые четко выделяются на рис. 4, *a* из-за большего атомного номера, встроены в углеродную матрицу, что становится заметным в режиме SE (рис. 4, *b*). Соответствие этих четко оформленных частиц фазе карбида вольфрама было сделано из-за ее преобладания в кристаллической составляющей синтезированного композита (рис. 2).

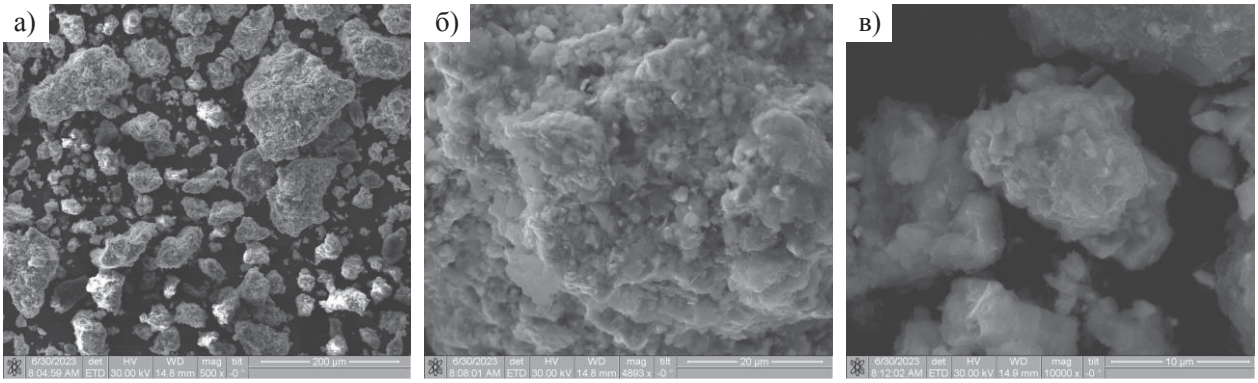

Рис. 3. *Снимки сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза, полученные методом дифракции отраженных электронов при различном увеличении: а) ×500; б) ×5000; в) ×10000*

Fig. 3. *Scanning electron microscopy images of the synthesis product obtained by reflected electron diffraction at different magnifications: a) ×500; б) ×5000; в) ×10000*

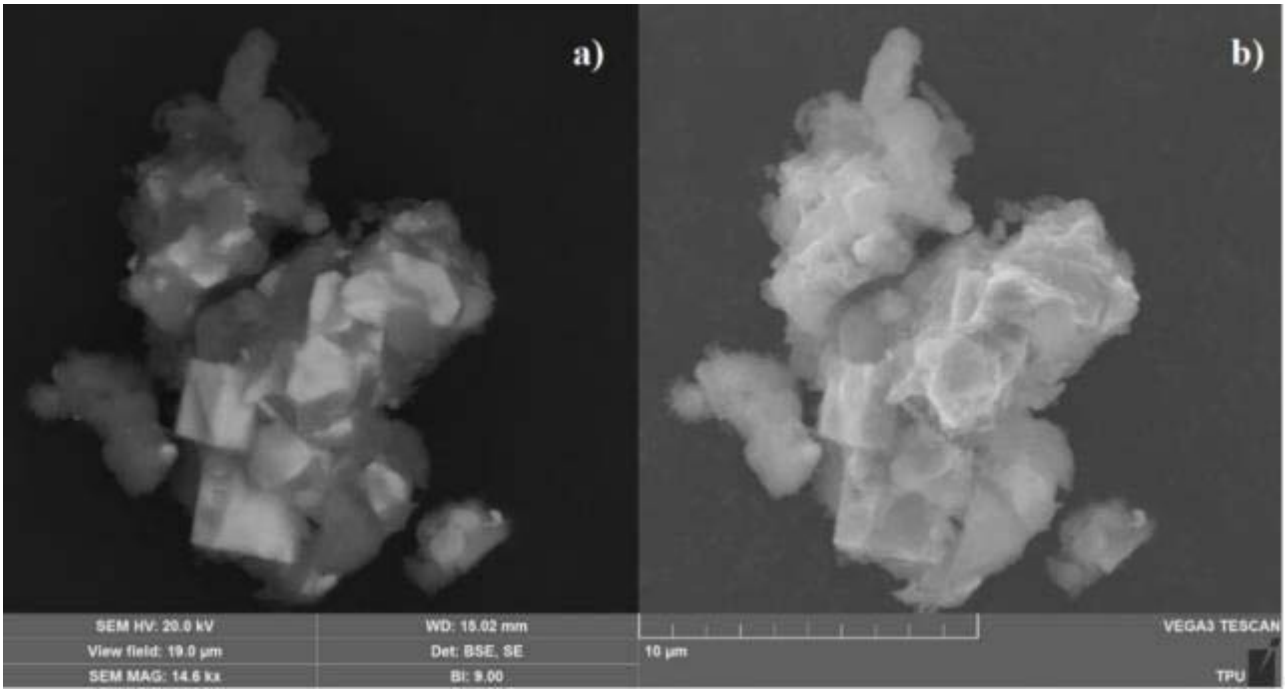

Рис. 4. *Снимки сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза в режиме: a) BSE; b) SE*

Fig. 4. *Images of scanning electron microscopy of the synthesis product in: a) BSE mode; b) SE mode*

Согласно данным энергодисперсионного анализа и картирования по элементам, проведенного для характерного скопления агломератов (рис. 5), в составе продукта синтеза ожидаемо доминируют вольфрам и углерод, весовые доли которых составляют 66,6 и 16,1 мас. %, соответственно. Следует отметить, что при проведении интегрального энергодисперсионного анализа обнаруживается присутствие и других элементов, характерных для исходной шихты (табл. 1): Fe – 6,2 мас. %; Mn – 3,1 мас. %; Ca – 2,2 мас. %. Остальную долю составляет кислород, наличие которого в составе продукта может быть обусловлено как адсорбцией атмосферной влаги на поверхности частиц, так и частичным присутствием оксидных фаз вольфрамата кальция и марганца, образование которых возможно даже в оптимальных условиях синтеза (при токе 220 А). По сравнению с составом исходной шихты в процессе обработки и синтеза содержание железа, марганца снизилось ввиду повышения доли углерода в системе в результате электроэрозии. Таким образом, результаты проведенных исследований морфологических особенностей продукта также подтверждают преимущественное формирование карбида вольфрама.

На рис. 6 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения продукта, синтезированного при максимальном протекающем токе. Для углубленного анализа выбраны два участка на снимке и построены SAED-изображения с данных областей в программе GATAN. Отмеченные рефлексы 1' и 1'' отвечают одной фазе карбида вольфрама WC с разным индексам кристаллографической плоскости hkl (1' – WC(001) с d=2,837 Å, 1'' – WC(110) с d=1,453 Å). Кроме того, представлены изображения направления плоскостей с выделенных рефлексов с обозначением расчетного и эталонного размера межплоскостного расстояния. Для второго кристалла на построенной SAED-картине идентифицируются два направления плоскостей фазы карбида вольфрама: (2' – WC(001) с d=2,837 Å, 2'' – WC(002) с d=1,418 Å). Таким образом, проведенные исследования на микроскопе высокого разрешения также позволяют утверждать, что синтезированный нанодисперсный продукт содержит кристаллический карбид вольфрама гексагональной модификации.

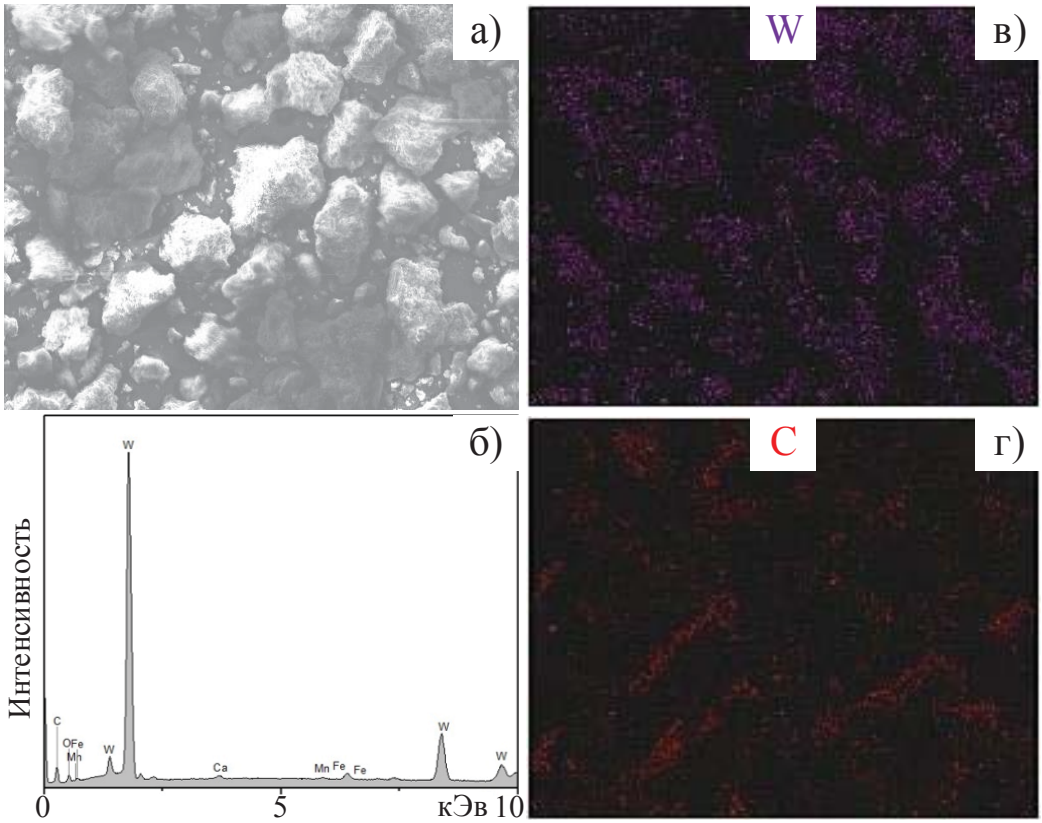

Рис. 5. *Результаты энергодисперсионного анализа продукта синтеза, полученного в оптимальных условиях при силе тока 220 А: а) обзорный микроснимок области исследования; б) энергодисперсионный спектр; в, г) картирование по элементам W и C*

Fig. 5. *Results of the energy dispersive analysis of the synthesis product obtained under optimal conditions at a current of 220 A: a) overview micrograph of the study area; б) energy dispersive spectrum; в, г) mapping by W and C elements*

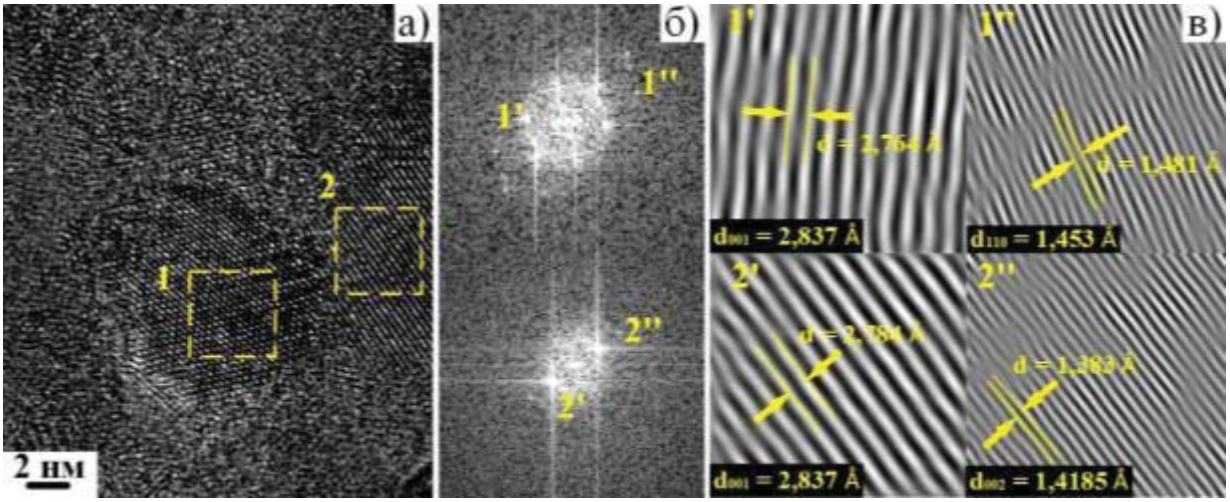

Рис. 6. *Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения продукта синтеза, полученного в оптимальных условиях при силе тока 220 А: а) снимок высокого разрешения; б) SAED-изображения; в) изображения направления плоскостей с выделенных рефлексов*

Fig. 6. *Results of high-resolution transmission electron microscopy of the synthesis product obtained under optimal conditions at a current of 220 A: a) high-resolution image; б) SAED images; в) images of the direction of the planes from the selected reflections*

Заключение

На основе представленных данных можно сделать вывод о возможности синтеза частиц кристаллических фаз карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде из вольфрамового рудного концентрата руды. При этом в продукте синтеза идентифицируются фазы графита и другие кристаллические фазы, вероятно, образовавшиеся карбидами кальция, марганца и другими веществами. На текущей стадии экспериментальных исследований не удалось выделить фазу карбида вольфрама в качестве отдельного продукта. В сравнении с традиционными методами [25] разрабатываемый метод не требует добавления дополнительных веществ к исходным материалам и длительной выдержки материала при высоких температурах. В отличие от прямого аналога – электродугового метода в защитной газовой среде – рассматриваемый метод не требует расхода инертного газа [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Tripathy H., Sudha C., Paul V.T., Thirumurugesan R., Prasanthi T.N., Sundar R., Vijayashanthi N., Parameswaran P., Raju S. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, vol. 104, pp. 105804.
2. Haus L., Wildfeuer M., Grochowski J.-E., Wöckel J., Müller M., Köhn F., Schulz W., Wüstefeld C., Rafaja D., Albrecht J. Wear properties of carbon-rich tungsten carbide films. *Wear*, 2022, vol. 488–489, pp. 204146.
3. Agudelo-Morimitsu L.C., Roche J. D. L., Escobar D., Ospina R., Restrepo-Parra E. Substrate heating and post-annealing effect on tungsten/tungsten carbide bilayers grown by non-reactive DC magnetron sputtering. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 7, pp. 7355–7365.
4. Zmbrano G., Prieto P., Perez F., Rincon C., Galindo H., Cota-Araiza L., Esteve J., Martinez E. Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films. *Surface and Coatings Technology*,1998, vol. 108–109, pp. 323–327.
5. Chitra V., Ramachandran S., Anandaraj V. Determination of specific wear rate of steel coated with tungsten carbide using Taguchi technique for textile applications. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 47, pp. 4558–4561.
6. Khechba M., Hanini F., Halimi R. Study of structural and mechanical properties of tungsten carbides coatings. *Nature & Technology*, 2011, no. 5, pp. 9–11.
7. 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.
8. 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.
9. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, vol. 181, no. 4099, pp. 547–549.
10. Vijayakumar P., Pandian M.S., Lim S.P., Pandikumar A., Huang N.M., Mukhopadhyay S., Ramasamy P. 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.
11. Fang H., Roldan A., Tian Ch., Zheng Ya., Duan X., Chen K., Ye L., Leoni S., Yuan Yo. Structural tuning and catalysis of tungsten carbides for the regioselective cleavage of C–O bonds. *Journal of Catalysis*, 2019, vol. 369, pp. 283–295.

12. Sohail U., Pervaiz E., Ali M., Khosa R., Shakoor A., Abdullah U. Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application – a comprehensive review. *FlatChem*, 2022, vol. 35, pp. 100404.
13. Hu Z., Wu M., Wei Z. Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 166, no. 2, pp. 458–461.
14. Wu M., Shen P.K., Wei Z., Song Sh., Nie M. High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 166, no. 2, pp. 310–316.
15. Shen P.K., Yin Sh., Li Z., Chen Ch. Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 27, pp. 7969–7974.
16. Hu F.P., Shen P.K. Ethanol oxidation on hexagonal tungsten carbide single nanocrystal-supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 173, no. 2, pp. 877–881.
17. Ikenoue T., Yoshida T., Miyake M., Kasada R., Hirato T. Fabrication and mechanical properties of tungsten carbide thin films via mist chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 829, pp. 154567.
18. Jiang Y., Yang J.F., Zhuang Z., Liu R., Zhou Y., Wang X. P., Fang Q.F. Characterization and properties of tungsten carbide coatings fabricated by SPS technique. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 433, no. 1–3, pp. 449–454.
19. Wang K.F., Sun G.D., Wu Y.D., Zhang G.-H. Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction–carburization process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 784, pp. 362–369.
20. 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.
21. Enneti R.K. Synthesis of nanocrystalline tungsten and tungsten carbide powders in a single step via thermal plasma technique. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 53, pp. 111–116.
22. Remnev G.E., Uglov V.V., Shymanski V.I., Pavlov S.K., Kuleshov A.K. 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.
23. Pervikov A.V., Krinitcyn M.G., Glazkova E.A., Rodkevich N.G., Lerner M.I. Synthesis of tungsten carbide from bimodal tungsten powder produced by electrical explosion of wire. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, vol. 103, pp. 105733.
24. Shen L., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, 2019, vol. 142. pp. 105934.
25. Yang X. Beneficiation studies of tungsten ores – a review. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 125, pp. 111–119.
26. Singh H. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 6, pp. 6703–6706.
27. 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, no. 4, pp. 619–623.
28. Berkmans A.J., Jagannatham M., Reddy R.D., Haridoss P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond & Related Materials*, 2015, vol. 55, pp. 12–15.
29. Pak Ya.A., Bolatova Zh., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271.
30. Su. Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Ya. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 50, pp. 23–25.
31. 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, pp. 105343.

Информация об авторах

Александр Яковлевич Пак, доктор технических наук, заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ayapak@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0001-8447-1309

Александра Ивановна Кокорина, старший лаборант организационного отдела Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. aik48@tpu.ru, https://orcid.org/0009-0000-4204-2151

Юлия Леонидовна Шаненкова, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. kolganovajulia@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0003-0439-8557

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. shanenkovii@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0001-7499-5846

Поступила в редакцию: 05.09.2023
Поступила после рецензирования: 25.09.2023
Принята к публикации: 20.12.2023

Information about the authors
Alexander Ya. Pak, Dr. Sc., Head of the Laboratory, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ayapak@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0001-8447-1309
Aleksandra I. Kokorina, Senior Laboratory Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. aik48@tpu.ru, https://orcid.org/0009-0000-4204-2151
Yuliya L. Shanenkova, Cand. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. kolganovajulia@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0003-0439-8557
Ivan I. Shanenkov, Cand. Sc., Research Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. shanenkovii@tpu.ru, https://orcid.org/0000-0001-7499-5846

Received: 05.09.2023
Revised: 25.09.2023
Accepted: 20.12.2023