

О. Я. Пак*, Т. Ю. Якіч, А. І. Кокоріна, Є. Б. Акімова

Національний дослідницький Томський
політехнічний університет, м. Томськ, Росія

**ayapak@tpu.ru*

Отримання кристалічних фаз карбїду вольфраму впливом атмосферної електродугової плазми на оксид вольфраму

Показана можливість отримання порошків на основі карбїдів вольфраму в атмосферній електродуговій плазмі за умовою використання в якості вихідного джерела вольфраму його оксиду. Встановлено залежність фазового складу продукту безвакуумного дугового синтезу від кількості підведеної енергії. Карбїд вольфраму представлений як частинками з розмірами порядку десятків мікрметрів, так і частинками нанорозмірного діапазону з максимумом розподілу від 5 до 15 нм.

Ключові слова: карбїд вольфраму, електродугова плазма, енергія дугового розряду, атмосферна плазма, безвакуумний метод.

ВСТУП

Карбїд вольфраму завдяки особливим фізико-механічним властивостям є сировинною основою для створення твердосплавних елементів різного призначення [1–4]. В останні роки активно вивчається питання каталітичної активності матеріалів на основі нанорозмірного карбїду вольфраму [5]. Ці факти свідчать про високу важливість матеріалів на основі карбїду вольфраму на етапі становлення обробної промисловості в минулому столітті, а також в перспективних технологіях сталого розвитку енергетичної галузі в майбутньому. Кристалічні модифікації карбїдів вольфраму у вигляді порошків, покриттів, об'ємних матеріалів отримують різними методами: карботермічне відновлення оксиду вольфраму [6], високотемпературний синтез, що самостійно поширюється [7], механосинтез [8], генерація іонних [9] і електронних пучків [10], осадження з паро-газової фази [11], іскрове полум'яне спікання [12]. Одним з підходів до отримання порошкових матеріалів, що розвивається, є електродуговий метод [13]. Важливим напрямком в рамках групи електродугових методів є спосіб отримання порошкових вуглецевих матеріалів і деяких карбїдів [14–16] в плазмі дугового розряду постійного струму, ініційованого у відкритому повітряному середовищі. Такий підхід відрізняється від прямих електродугових аналогів (наприклад, [13]) підвищеною енергоефективністю і ресурсоефективністю, зважаючи на виключення з методу ряду ступенів, пов'язаних з організацією захисної інертної атмосфери. Відповідно до відомих даних [14] на прикладі процесів синтезу вуглецевих нанотрубок вже продемонстрована можливість істотного зниження капітальних витрат на створення експериментальної установки, а також витрат електричної енергії в зв'язку з відмовою від вакуумної камери, вакуумного насоса, який, як правило, працює в безперервному режимі. У розглянутому методі

захисна атмосфера генерується з газів CO та CO₂ мимовільно при горінні дугового розряду на графітових електродах [14–16]. Раніше авторами була показана можливість досягнення даного ефекту екранування реакційного об'єму в процесі синтезу кристалічних фаз в системі з вольфрамом і вуглецем, при цьому були визначені геометричні параметри електродів розрядного контуру і відповідні вольт-амперні характеристики [15]. Було встановлено мінімальну висоту стінок порожнього катода при його заданому діаметрі і відомій площі катодної плями, при яких пригнічується утворення оксидів; в якості вихідної сировини було використано суміші на основі порошку кубічної фази вольфраму. Однак не було розглянуто можливість використання оксиду вольфраму як більш дешевої сировини в порівнянні з порошком комерційно чистого вольфраму. Тому метою даної роботи було визначення можливості синтезу кристалічних фаз карбіду вольфраму в процесі горіння дугового розряду постійного струму, ініційованого у відкритому повітряному середовищі з використанням в якості вихідного джерела вольфраму його оксиду, основним змінним параметром системи було обрано тривалість горіння дугового розряду, що впливає на кількість підведеної до системи енергії.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Експериментальні дослідження проводили на лабораторному електродуговому стенді, що дозволяє здійснювати безвакуумний синтез деяких карбідів металів і неметалів (кремнію, бору, титану, молібдену). Принципи його роботи і можливі режимні параметри описані раніше [15, 16]. У розглянутій серії експериментів порошкова суміш оксиду вольфраму WO₃ і графіту в масовому співвідношенні WO₃:C = 3:1 у кількості 0,50±0,05 г містилася на дно графітового тигля, діаметр циліндричної порожнини якого становив 21 мм; тигель виконував роль катода. Анодом був графітовий стрижень діаметром 8 мм і довжиною 100 мм (чистотою не гірше 99,9 %, постачальник “Since 2010 Store”, Китай). Геометричні параметри електродів в складі розрядного контуру, що забезпечують можливість підтримання стабільного дугового розряду в повітряному середовищі й ефект екранування реакційного об'єму від кисню в складі повітряного середовища, визначено раніше. Використовували оксид вольфраму комерційний (марка “Ч”, ТУ 6-09-17-250–88, з розмірами частинок, що не перевищують 5–10 мкм, постачальник “Рідкісний метал”, РФ); використовували графіт комерційний (лускатий графіт, розміри частинок не більше 3–5 мкм, чистота 99,9 %, постачальник “Неерані”, Китай). Співвідношення мас оксиду вольфраму та графіту вибрано в рамках попередньо проведеної серії експериментів з міркувань забезпечення початкової електричної провідності суміші й надійного ініціювання дугового розряду при використуваному джерелі електроживлення з напругою холостого ходу 63 В. Джерело живлення налаштовували на робочу силу струму ~ 165 А. У серії експериментів змінювали тривалість горіння дугового розряду з метою управління кількістю підведеної енергії. За даними осцилографування вольт-амперних характеристик розряду обчислювали електричну потужність і кількість енергії, що виділилася при горінні розряду. Синтезовані продукти збирали із дна і стінок тигля-катода. Отримані порошкові матеріали аналізували методом рентгенівської дифрактометрії (XRD, Shimadzu XRD 7000s, λ = 1,54060 Å, графітовий монохроматор), растрової електронної мікроскопії (SEM, Tescan Vega 3 SBU, обладнаний EDS приставкою фірми Oxford Instruments з системою мікроаналізу на базі Aztec), методами електронної мікроскопії високої роздільної здатності, що працює на просвічування (HRTEM, JEOL JEM 2100F).

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 (позиція 1) представлено типову картину рентгенівської дифракції з використаного в якості вихідного реагенту оксиду вольфраму WO_3 . У вихідному матеріалі не ідентифіковано домішкові кристалічні фази або рентгеноаморфні забруднення. На типовій картині рентгенівської дифракції матеріалу, обробленого в плазмі дугового розряду постійного струму, ідентифікуються п'ять кристалічних фаз: фаза вихідного оксиду вольфраму WO_3 , фаза графіту gC , кубічна фаза вольфраму W , гексагональна фаза карбіду вольфраму WC , гексагональна фаза карбіду вольфраму W_2C . В межах наявної бази даних PDF4+ утвореній фазі карбіду вольфраму WC відповідає в межах можливих похибок еталонна картка ICDD № 00-025-1047 (просторова група 187, $a = 2,906 \text{ \AA}$, $c = 2,838 \text{ \AA}$). Фазі карбіду вольфраму W_2C близький еталон ICDD № 01-077-8465 (просторова група 162, $a = 5,253 \text{ \AA}$, $c = 4,772 \text{ \AA}$). Наявність в типовому продукті фаз графіту і оксиду вольфраму є природною, оскільки ці матеріали входять до складу вихідної суміші. Крім того, графіт також потрапляє в продукт синтезу з огляду на ерозію анода з перенесенням маси анода на катод, що є відомим електрофізичним явищем при горінні дугового розряду постійного струму [17]. Формування фаз карбідів вольфраму WC і W_2C згідно з даними відомої діаграми станів системи вольфрам–вуглець [18] є закономірним. Відомо, що в плазмі дугового розряду постійного струму при заявлених параметрах розрядного контуру і вольт-амперних характеристиках дуги температура може досягати кількох тисяч градусів з максимумом розподілу в зоні ініціювання розряду до 10 000 K і мінімумом $\sim 2000\text{--}4000 \text{ K}$ на відстані $\sim 10\text{--}15 \text{ мм}$ від зони ініціювання розряду [19, 20]. Відповідно, температури, що досягаються, відповідають діапазону, придатному для синтезу кристалічних фаз карбіду вольфраму. Також на діаграмі станів є область, параметри якої відповідають умовам утворення вольфраму. Ймовірно, неоднорідність у розподілі вольфраму і вуглецю в вихідній суміші призводить до наявності локальних зон з домінуванням вольфраму і формуванням його кубічної модифікації. Ідентифікація в продукті синтезу фаз карбідів вольфраму і вольфраму при проведенні плазмових процесів обробки матеріалів, що містять оксид вольфраму і графіт, є відомим явищем [21].

Як видно на картині рентгенівської дифракції (рис. 1, 3), можливо домогтися отримання продукту синтезу, в якому відсутня фаза вольфраму і його оксиду, а продукт складається з графіту gC , карбіду вольфраму WC і карбіду вольфраму W_2C . Така картина рентгенівської дифракції відповідає експерименту, в якому в дуговому розряді виділилося 118 кДж енергії, при цьому продукт синтезу збирався тільки з дна тигля-катода у вигляді так званого катодного депозиту, тобто з частини реакційної зони з підвищеною концентрацією атомів вуглецю. Таким чином, дані рентгенівської дифрактометрії показують, що безвакуумний електродуговий метод, що застосовували, дозволяє забезпечити отримання продукту, в якому відсутні оксидні фази, при використанні в якості вихідного реагенту оксиду вольфраму.

Про можливість впливу на продукт синтезу кількістю підведеної енергії свідчить залежність фазового складу отриманого матеріалу від кількості підведеної енергії (рис. 2). Згідно з результатами кількісного рентгенофазового аналізу, масова частка оксиду вольфраму знижується з ростом кількості підведеної енергії, і при 100–110 кДж та вище частка оксиду вольфраму дорівнює нулю. Зі зниженням частки оксиду вольфраму одночасно зростає частка вольфраму W , карбіду вольфраму WC і карбіду вольфраму W_2C , які утворюються в ході відновлення оксиду вольфраму під дією високих температур. Час-

тка графіту зростає з ростом енергії, що обумовлено збільшенням ерозії анода. Окремо поза виявленими залежностями на рис. 2 нанесено точки, відповідні фазовому складу матеріалу, отриманому при 118 кДж і зібраному у вигляді катодного депозиту із дна тигля-катода. Цей матеріал містить близько 15 % (за масою) карбідів вольфраму WC і W₂C і відповідно до 85 % (за масою) графіту. Результати даного експерименту вибиваються із загальної залежності. Підвищений вміст графіту, як уже зазначено вище, є наслідком ерозії анода, а також причиною зниження частки фаз WC і W₂C, відсутності в продукті фази W.

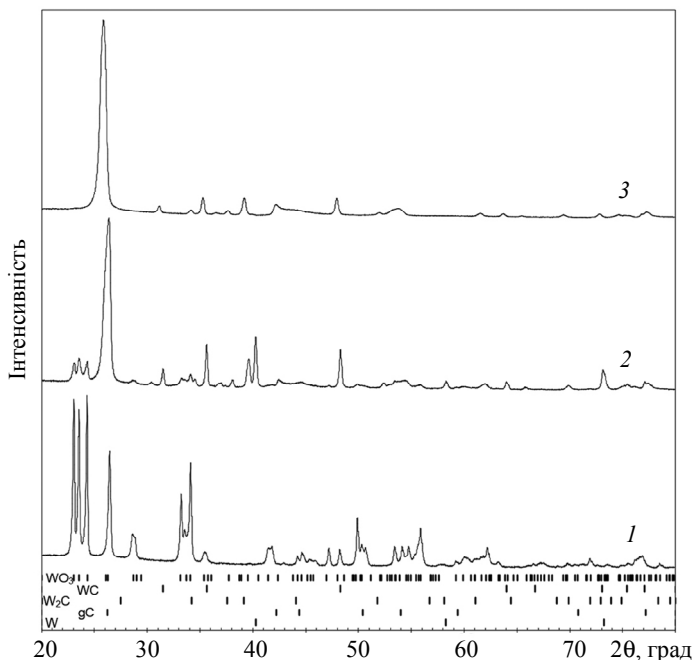


Рис. 1. Типові картини рентгенівської дифракції вихідного оксиду вольфраму (1), типового продукту електродугового синтезу (2), продукту синтезу, зібраного із дна тигля-катода і отриманого при енергії 118 кДж (3).

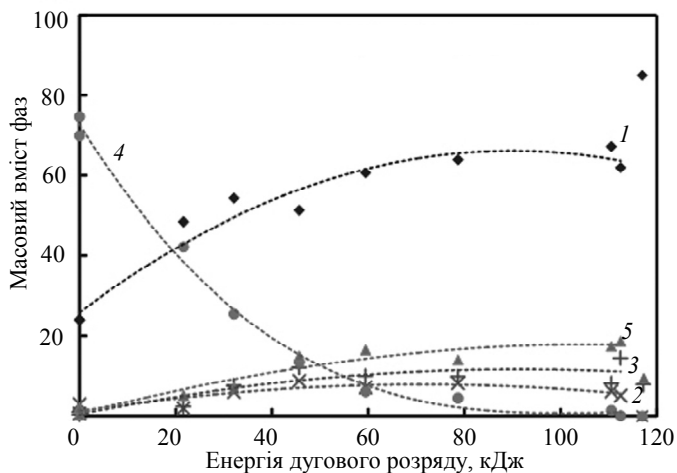


Рис. 2. Залежність фазового складу порошкового продукту синтезу від енергії дугового розряду (початок відліку відповідає нульовій кількості підведений енергії, тобто вихідному матеріалу до обробки плазмою): C (1), W (2), W₂C (3), WO₂ (4), WC (5).

За даними растрової електронної мікроскопії (рис. 3) в продуктах синтезу ідентифікується безліч морфологічних типів карбіду вольфраму. Частинки карбіду вольфраму в складі зразків, зібраних з дна тигля-катода і отриманих при енергії 118 кДж (картина рентгенівської дифракції на рис. 1, 3) характеризуються одноманітною морфологією і представлені переважно монолітними частинками з масивною текстурою і однорідними вуглецевими плівками на їх поверхні з розмірами порядку декількох десятків мікрометрів (рис. 3, *a–b*). Проби, зібрані зі стінок тигля-катода характеризуються великою різноманітністю отриманих морфологічних типів: крім вуглецевих плівок і однорідних кристалів, зазначених вище, зустрічаються також і пористі, округлі, пластинчасті, сфероїдальні і комбіновані форми. Аналіз хімічного складу отриманих матеріалів за результатами понад 60 вимірювань показує, що представлені на рис. 3 об'єкти переважно складаються з вуглецю і вольфраму, а також незначних домішок поширених хімічних елементів (кисень, залізо, кремній).

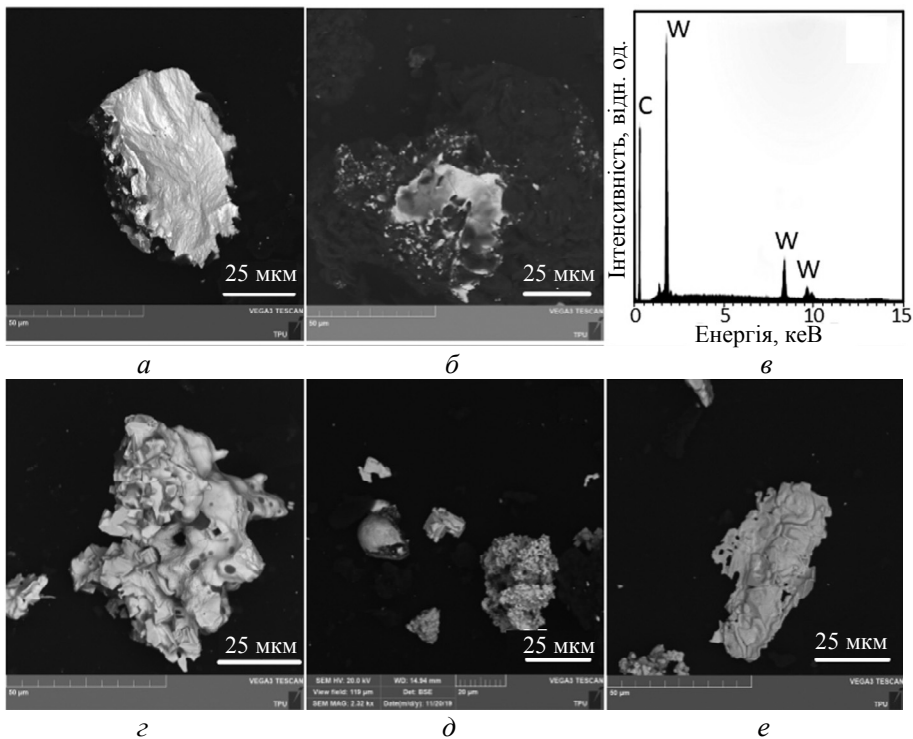


Рис. 3. Результати растрової електронної мікроскопії: типові кристалічні утворення в пробах, зібраних з дна тигля-катода (*a, б*); енергодисперсійний спектр карбіду вольфраму (*в*); типові кристалічні утворення в продуктах синтезу, зібраних зі стінок тигля-катода (*г–е*).

В ході проведення аналізу методом просвічуючої електронної мікроскопії зразка, що складається з карбіду вольфраму і графіту, виявлено нанорозмірну компоненту продукту синтезу. Нанорозмірну компоненту виділено з продукту шляхом приготування спиртової суспензії в рамках підготовки проби для просвічуючої електронної мікроскопії. Оглядовий знімок (рис. 4, *a*) підтвердив наявність нанорозмірної компоненти у продукті вуглецевої матриці, в яку вкраплені частинки з явно більшою щільністю, що добре видно на темнопольному знімку, знятому в режимі скануючої просвічуючої електронної мікроскопії.

скопії (STEM, див. рис. 4, б). Ці окремі частинки містять вольфрам, як це видно з розподілу цього елемента в продукті синтезу (див. рис. 4, в). Дані частинки характеризуються доволі вузьким розподілом за розмірами з максимумом в діапазоні від 5 до 15 нм. На HRTEM-знімку в режимі прямої роздільної здатності можна ідентифікувати сімейство площин з міжплощинною відстанню $2,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Ця величина в межах можливих похибок може відповідати як фазі WC, так і W_2C . Згідно з даними картини електронної дифракції на виділеній області, можна ідентифікувати в структурі типової частинки міжплощинні відстані, що дорівнюють $\sim 2,6, 1,3, 1,0 \text{ \AA}$ і які можуть в межах можливих похибок відповідати як структурі фази WC, так і W_2C .

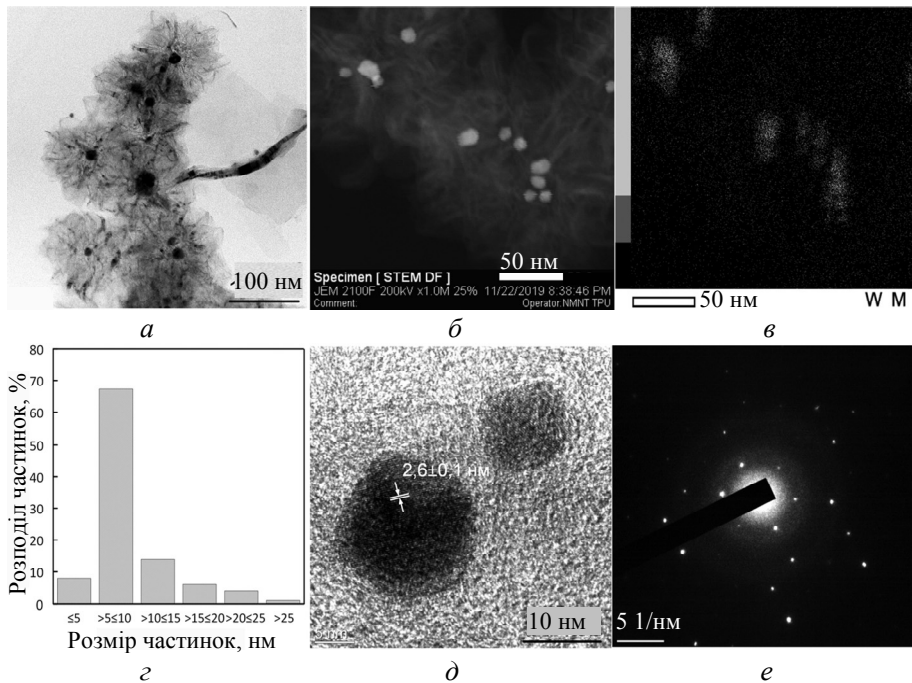


Рис. 4. Результати просвічуючої електронної мікроскопії: оглядовий TEM-знімок скупчення частинок карбіду вольфраму в вуглецевій матриці (а), темнопольний STEM-знімок скупчення частинок карбіду вольфраму в вуглецевій матриці (б), картина розподілу вольфраму в скупченні частинки в вуглецевій матриці (в), розподіл часток карбіду вольфраму за розмірами (г), знімок частинки карбіду вольфраму в режимі прямої роздільної здатності (д), типова картина електронної дифракції з окремої частинки карбіду вольфраму (е).

Отримані матеріали, що являють собою вуглецеву матрицю з нанорозмірними частинками карбіду вольфраму, можуть бути потенційно корисними для створення каталізаторів реакції генерації й окислення водню [22]. Водночас мікророзмірна компонента продукту не має значної цінності в суміші з графітом. Існує кілька методів очищення карбідів металів від незв'язаного вуглецю, зокрема, можливе проведення відпалу продукту в водневому середовищі або обробка в розплаві кальцію [23]. У зв'язку з цим питання виділення з отриманого продукту карбідів вольфраму, з одного боку, може бути предметом окремої роботи, а з іншого – науково-практичні основи цього процесу вже відомі.

Метод, що розробляється, в порівнянні з прямим електродуговим аналогом [13, 24] (дуговим реактором постійного струму сумішеного типу, який реалізує електродугові процеси в присутності вольфраму і вуглецю, ви-

ключаючи реактори роздільного типу, тобто з плазмотронною схемою) характеризується рядом переваг. В першу чергу, слід зазначити, що при використанні аналогічних методів відбувається синтез матеріалу, що містить карбід вольфраму в інертному середовищі, а саме у водні, гелії, аргоні або їхніх сумішей [13, 24]; для організації такого захисного середовища потрібна наявність вакуумного насоса, балонів з газами, герметичного реактора, забезпеченого виводами для підведення газів, силових і контрольно-вимірювальних ліній зв'язку, манометрів, витратомірів, запірної арматури. Крім капітальних витрат, наявність вакуумно-газової системи тягне за собою і витрати на її обслуговування, ремонт, а також на використання електричної енергії. Так, вакуумний насос потужністю 0,5 кВт за 20 хв безперервної роботи споживає 0,15 кВт·ч (540 кДж). Як правило, в подібних електродугових системах час підготовки і проведення одного робочого циклу системи складає як мінімум 20–30 хв (включаючи процедуру герметизації камери і відкачування повітря), а потужність наносів зазвичай становить понад 0,5 кВт. Таким чином, видно, що згідно з приблизною оцінкою мінімальні витрати електроенергії на роботу вакуумної системи можуть в кілька разів перевищувати кількість споживаної енергії розрядним контуром за рахунок його короткочасного режиму роботи. По-друге, в аналогічних методах маса продукту значно залежить від тривалості процесу синтезу, тому що напрацьовується в результаті ерозії анода, який витрачається. У методі, який розроблено авторами, маса продукту визначається в першу чергу масою матеріалу, який закладається в реакційну зону. У зв'язку з цим для отримання кількості матеріалу навіть в лабораторних умовах (0,1–0,2 г продукту) з використанням методів-аналогів потрібна підтримка дугового розряду на час ~ 10 хв [24]. В рамках методу, який розроблено авторами, за один робочий цикл системи тривалістю менше 1 хв синтезується до 0,5 г продукту. Крім того, продуктивність методів-аналогів обмежується необхідністю витрат часу на операції герметизації і розгерметизації камери, відкачування і закачування газів. Тому можна вважати, що метод, розроблений авторами, потенційно характеризується підвищеною продуктивністю щодо прямих аналогів. Водночас через значні градієнти температури і концентрацію атомів вуглецю в реакційній зоні, а також з огляду на використання графітових електродів, в продуктах синтезу присутня домішка у вигляді незв'язаного вуглецю, а карбід вольфраму представлений декількома кристалічними фазами, вихід яких є відносно невеликим. Цей факт ускладнює використання одержуваних матеріалів і вимагає пошуку шляхів виділення шуканих фаз з продукту синтезу.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показали можливість отримання фаз карбіду вольфраму шляхом обробки суміші порошку оксиду вольфраму та графіту плазмою дугового розряду постійного струму. Особливістю методу, що розробляли, є його реалізація у відкритому повітряному середовищі без застосування вакуумного устаткування і використання оксиду вольфраму в якості вихідного джерела вольфраму. В ході серії експериментів зі зміною кількості підведеної енергії встановлено можливість отримання матеріалу, що містить тільки графітоподібні вуглецеві фази і фази карбіду вольфраму. Водночас частинки карбіду вольфраму присутні в продукті як у вигляді кристалів мікронного діапазону, так і нанорозмірних об'єктів. Мікророзмірна фракція представлена кількома морфологічними типами і вимагає очищення від незв'язаного вуглецю, що може бути реалізовано відомими методами. Наноро-

змірні частинки карбіду вольфраму включені в вуглецеву матрицю і характеризуються максимумом розподілу частинок в діапазоні від 5 до 15 нм.

На даному етапі досліджень не вдалося отримати продукт синтезу з високим вмістом фаз карбіду вольфраму. Тому актуальним є проведення додаткового виділення шуканих фаз і розвиток застосовуваного підходу в області пошуку шляхів мінімізації змісту домішкових фаз.

За сукупністю знань в області безвакуумних електродугових процесів для реалізації синтезу карбідів металів і неметалів автори вважають, що призначення даного методу більшою мірою знаходиться в області переробки рудних концентратів, відходів твердосплавних елементів (тобто низькосортної вихідної сировини) на одному з етапів життєвого циклу вольфрамвмісної продукції. У цьому випадку питання чистоти одержуваного матеріалу йде на другий план, поступаючись місцем простоті рішення і мінімізації енерговитрат, а також можливості роботи установки з різними типами вихідної сировини.

ПОДЯКИ

Дослідження виконано за рахунок гранту Російського наукового фонду (Russian Science Foundation), проект № 19-79-00086; просвічуючу електронну мікроскопію виконано на обладнанні Нано-центру Томського політехнічного університету.

O. Ya. Pak, T. Yu. Yakich, A. I. Kokorina, E. B. Akimova
Tomsk Polytechnic National Research University
Obtaining crystalline phases of tungsten carbide
by the influence of atmospheric electric arc plasma
on tungsten oxide

The possibility of obtaining powders based on tungsten carbides in an atmospheric electric arc plasma using its oxide as a source of tungsten is shown. The dependence of the phase composition of the product of vacuum-free arc synthesis on the amount of supplied energy is established. Tungsten carbide is represented both by particles with sizes of the order of tens of micrometers, and particles of the nanoscale range with a maximum distribution from 5 to 15 nm.

Keywords: tungsten carbide, electric arc plasma, arc discharge energy, atmospheric plasma, vacuumless method.

1. Fernandes C.M., Senos A.M.R. Cemented carbide phase diagrams: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. C. 405–418.
2. Garcia J., Cipres V.C., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. C. 40–68.
3. Liu C., Liu Ya., Ma Yu., Liu W., He Yu. Influence of μ -size WC on the corrosion behavior of ultrafine WC/WC–Co cemented carbides. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 5. P. 60–71.
4. Prokopiv M.M., Kharchenko O.V. Features of influence of sintering conditions of fine-grained WC–10Co cemented carbide on its structure, physical-mechanical and operational characteristics. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 106–113.
5. Emin S., Altinkaya C., Semerci A., Okuyucu H., Yildiz A., Stefanov P. Tungsten carbide electrocatalysts prepared from metallic tungsten nanoparticles for efficient hydrogen evolution. *Appl. Catalysis B: Environmental.* 2018. Vol. 236. C. 147–153.
6. Wang K.-F., Sun G.-D., Wu Y.-D., Zhang G.-H., Chou K.-C. Size-controlled synthesis of high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction–carburization process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 84. P. 104975.
7. Kirakosyan Kh.G., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A. Synthesis of tungsten carbide–carbon nanomaterials by combustion reaction. *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 110. P. 454–456.

8. Mehrabani H.Y., Babakhani A., Vahdati-Khaki J. A discussion on the formation mechanism of tungsten carbides during mechanical milling of CaWO₄ MgC mixtures. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 781. P. 397–406.
9. Zhu F., Chen Z.-L., Liu K.-Z., Liang W., Zhang Z. Deposition of thin tungsten carbide films by dual ion beam sputtering deposition. *Vacuum.* 2018. Vol. 157. P. 45–50.
10. Fenggang Z. Tungsten carbide phase transformation under non-equilibrium solidification of high intensity pulsed ion and electron beams. *Vacuum.* 2019. Vol. 159. P. 254–260.
11. Zhang H., Yu X., Nie Z., Tan C., Wang F., Cai H., Li Y., Wang F., Cai H. Microstructure and growth mechanism of tungsten carbide coatings by atmospheric CVD. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 344. P. 85–92.
12. 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. *J. Nuclear Mater.* 2013. Vol. 433. P. 449–45.
13. Saito Ya., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge. *J. Crystal Growth.* 1997. Vol. 172. P. 163–170.
14. Su Ya., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Ya. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Mater. Res. Bull.* 2014. Vol. 50. P. 23–25.
15. Pak A. Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2020. Vol. 93. P. 105343.
16. Pak A., Ivashutenko A., Zakharova A., Vassilyeva Yu. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 387. P. 125554.
17. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond Relat. Mater.* 2014. Vol. 50. P. 135–150.
18. Predel B., Madelung O. C–W (Carbon–Tungsten). Springer Materials. 1992. Vol. 5. P. 1–3.
19. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarev A.D. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase. *Carbon.* 2007. Vol. 45. P. 1322–1329.
20. Liang F., Tanaka M., Choi S., Watanabe T. Formation of different arc-anode attachment modes and their effect on temperature fluctuation for carbon nanomaterial production in DC arc discharge. *Carbon.* 2017. Vol. 117. P. 100–111.
21. Zaikovskii A.V., Mal'tsev V.A., Novopashin S.A. Synthesis of tungsten carbide nanoparticles in WO₃ pyrolysis in a plasma arc. *J. Eng. Thermophys.* 2013. Vol. 22, no. 1. P. 77–85.
22. Chen Z., Qin M., Chen P., Jia B., He Q., Qu X. Tungsten carbide/carbon composite synthesized by combustion-carbothermal reduction method as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, no. 30. P. 13005–13013.
23. Dyjak S., Norek M., Polanski M., Cudzito S., Bystrzycki J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 38. P. 87–91.
24. Fang L., Sheng L., An K., Yu L., Ren W., Ando Yo., Zhao X. Effect of adding W to Fe catalyst on the synthesis of SWCNTs by arc discharge. *Physica E.* 2013. Vol. 50. P. 116–121.

Надійшла до редакції 20.07.20

Після доопрацювання 15.12.20

Прийнята до опублікування 20.12.21