

03;05.1;04;07;12

Лазерохимический процесс газофазного синтеза высокодисперсных керамических порошков карбида титана

© Г.И. Козлов

Институт проблем механики РАН, Москва

Поступило в Редакцию 21 ноября 1996 г.

В работе описан процесс газофазного синтеза порошков карбида титана. Проведен термодинамический анализ, позволивший выбрать оптимальные параметры процесса. На экспериментальной установке, созданной на базе непрерывного газоразрядного многолучевого CO_2 -лазера выполнены предварительные эксперименты, показавшие преимущества лазерохимического процесса перед другими методами.

Целью работы является разработка нового эффективного технологического процесса непрерывного лазерохимического газофазного синтеза высокодисперсных керамических порошков карбида титана, обладающих высокой твердостью и износостойкостью.

Известно, что в системе углерод–титан существует только одна карбидная фаза TiC , которую отличает высокая тугоплавкость ($T_{\text{пл}} = 3420 \text{ K}$) и высокое значение микротвердости ($H_{\mu} = 3200 \text{ кгс/мм}^2$). Эти характеристики способствуют широкому использованию карбида титана в промышленности для изготовления различных жаропрочных изделий и металлокерамического инструмента. Однако существующие технологические процессы получения карбида титана в разрядной плазме [1] не удовлетворяют современным требованиям получения продукта высокой чистоты с заданными свойствами.

Разрабатываемый нами процесс лазерохимического газофазного синтеза высокодисперсных порошков карбида титана фактически основан на лазерном пиролизе соответствующих реагентов в поле излучения мощного CO_2 -лазера. При реализации такого процесса прежде всего возникает вопрос: каковы оптимальные условия, необходимые для синтеза карбида титана? Термодинамический расчет свидетельствует о том, что карбид титана образуется только в конденсированной фазе

в широком температурном интервале примерно от 1200 до 3000 К. Однако оптимальный для получения чистого карбида титана температурный интервал значительно уже. Дело в том, что при температурах примерно до 2200 К в конденсированной фазе наряду с карбидом титана образуется значительное количество углерода. И практически только при температурах выше 2300 К может быть получен достаточно чистый продукт. Существует также некоторое ограничение и со стороны высоких температур, так как при температурах выше 2500 К в системе в заметных количествах образуются углеводороды (C_2H_2 и др.). Таким образом, термодинамический анализ свидетельствует о том, что оптимальные параметры процесса получения карбида титана при атмосферном давлении соответствуют температурному диапазону примерно 2300–2500 К. Как показали предварительные эксперименты, такие условия вполне могут быть достигнуты при использовании достаточно мощного CO_2 -лазера, который бы обеспечил высокое значение интенсивности (свыше 10^4 Вт/см²) при размерах реакционной зоны порядка нескольких миллиметров.

Для реализации процесса лазерохимического газофазного синтеза порошка карбида титана необходимо, чтобы хотя бы один из реагентов достаточно сильно поглощал лазерное излучение. Таким реагентом при синтезе карбида титана в наших экспериментах являлся пропан, который содержал небольшое количество бутана. В качестве второго реагента использовался четыреххлористый титан.

Эксперименты по синтезу керамических порошков проводились на экспериментальной установке, созданной на базе непрерывного газоразрядного многолучевого CO_2 -лазера с диффузионным охлаждением мощностью 6 кВт. Излучение лазера с расходимостью $3 \cdot 10^{-3}$ рад фокусировалось линзой из хлористого калия с фокусным расстоянием 110 см на срезе специальной горелки. Диаметр пятна фокусировки, т. е. характерный размер области взаимодействия лазерного луча с потоком реагентов, выходящих из горелки, составлял примерно 6.5 мм. Горелка была прямоугольного сечения с размерами: 30 мм в направлении лазерного луча и 10 мм в ширину. Таким образом, ширина горелки была несколько больше диаметра пятна фокусировки. Горелка имела специальную емкость, заполненную жидким четыреххлористым титаном. Подаваемый в горелку пропан, барботируя через $TiCl_4$, насыщался его парами, и образовавшаяся парогазовая смесь реагентов поступала к выходному сечению горелки, на срезе которой струю реагентов пересекал лазерный



Рис. 1. Фотография области взаимодействия лазерного луча с выходящим из горелки потоком парогазовой смеси.

луч, фиксируя таким образом в пространстве реакцию зону. Так как в этом случае зона реакции имеет вполне определенные размеры, которые определяются диаметром области фокусировки лазерного луча, то это позволяет надежно контролировать рост образующихся частиц карбида титана путем изменения времени пребывания реагентов в зоне реакции. Для изолирования реакционной зоны от атмосферного воздуха коаксиально с потоком реагентов, выходящих из горелки, создавался поток гелия, эффективно экранирующий реакционную зону.

Измерение температуры в зоне реакции осуществлялось с помощью оптического пирометра, регистрировавшего естественно яркостную температуру потока реагентов.

И наконец, улавливание образующихся в ходе реакции газофазного синтеза частиц карбида титана осуществлялось на холодную металлическую поверхность путем кратковременного введения в струю продуктов реакции, расположенную непосредственно над зоной реакции, специальных металлических "грибков", которые могли устанавливаться на столике электронного микроскопа.

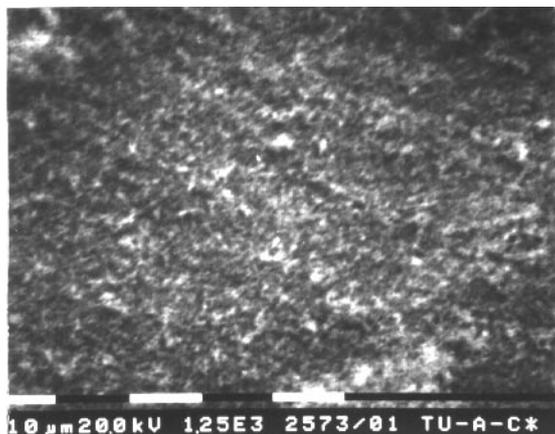


Рис. 2. Полученная на электронном микроскопе фотография синтезированного в лазерном луче порошка. Цена деления 10 мкм.

На первом этапе разработки процесса было исследовано воздействие мощного лазерного излучения на струю пропана с целью определения тех значений интенсивности, при которых происходили диссоциация пропана и образование активных атомов и радикалов, необходимых для реализации процесса синтеза карбида титана. В ходе этих экспериментов было установлено, что при интенсивностях, равных примерно $2 \cdot 10^4$ Вт/см², возникает яркосветящийся факел продуктов лазерного пиролиза пропана, сопровождающийся обильным образованием частиц углерода. Измерения показали, что температура факела, горящего в лазерном луче, равнялась 2800 К, что создает благоприятные условия для реализации процесса газофазного синтеза частиц карбида титана, как это следует из анализа результатов термодинамического расчета, приведенного выше.

После этих измерений в горелку наливался $TiCl_4$ и струя пропана насыщалась этим реагентом. На выходе из горелки поток парогазовой смеси пересекал область лазерного луча, в пределах которой происходили лазерный пиролиз исходных реагентов и синтез частиц карбида титана. Зона реакции в лазерном луче светилась ослепительно ярким светом и видна, так же как и шлейф из образовавшихся частиц, на

фотографии, представленной на рис. 1. Частицы улавливались на металлическую поверхность непосредственно за реакционной зоной, где свечение и соответственно температура продуктов реакции были уже низкими. В этом, собственно, и заключается одно из основных преимуществ лазерохимического процесса перед другими методами: лазерный луч позволяет сформировать в пространстве строго определенную и достаточно узкую зону реакции, что затруднительно осуществить столь эффективно другими методами.

Синтезированный в лазерном луче порошок карбида титана был проанализирован на электронном микроскопе. На рис. 2 приведена фотография порошка, из которой следует, что средний размер синтезированных при лазерном пиролизе частиц меньше микрона, при этом они имеют форму, близкую к сферической. Дальнейшие эксперименты позволяют определить условия, при которых можно будет получать наноразмерный порошок, а также степень его чистоты, что крайне важно для приложений.

В заключение автор выражает благодарность В.А.Лакутину за помощь в проведении настоящей работы.

Список литературы

- [1] *Stephens R.L., Me Featers J.S., Welch B.J* // 11th International Symposium on plasma chemistry. Loughborough University, 1993. P. 65–70.