

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА ТИТАНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ЖИДКОСТИ

А.В. Буцень¹, В.В. Жуковский², Е.А. Невар¹, Н.В. Тарасенко¹

¹Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь,
a.nevar@ifanbel.bas-net.by

²Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,
Беларусь

Наночастицы карбидов металлов представляют собой твердые кристаллические вещества, характеризующиеся высокой твердостью, жаростойкостью и могут быть весьма привлекательны для ряда практических приложений. В частности, они могут найти применение в металлургии при производстве карбидосталей, автомобильной и авиационной промышленности, в системах космической техники, при упрочнении поверхностей режущих инструментов и деталей различных механизмов с повышенными требованиями к термо- и износостойкости, при создании структурных материалов для будущих поколений ядерных реакторов.

Существует несколько способов получения карбида титана. Так, например, при промышленном производстве карбида титана углеродическим методом смесь диоксида титана с сажей, состоящую из 68,5 % TiO_2 и 31,5 % сажи, подвергают продолжительному и тщательному перемешиванию в жидкости /1/. Карбидизация смеси проводится в атмосфере водорода в угольно-трубчатых печах, температура в которых достигает 2000 °C. Измельченный и просеянный карбид титана содержит 20-20,5 % общего углерода, из которых 1,0-2,0 % находится в виде свободного углерода. Размеры получаемых различными способами частиц порошка TiC сравнительно велики (от 1 до 500 мкм). Это затрудняет его использование, например, в качестве абразивного материала при проведении полировочных работ высокого качества. Кроме того, технологии производства карбида титана достаточно сложны и энергоемки из-за необходимости использования высоких температур, условий вакуума или газовой атмосферы при различных давлениях.

Известен также способ /2/ получения наночастиц карбида титана при лазерной абляции титана в дихлорэтане. Плотность энергии излучения лазера на парах меди в пятне на поверхности мишени из титана составляла 4 Дж/см² при длительности импульсов 20 нс и частоте следования 15 кГц. Недостатком этого способа является низкий (около 1 %) КПД преобразования потребляемой лазером электрической энергии в световую, а также возрастающее поглощение и рассеяние лазерного излучения

коллоидным раствором карбида титана в процессе наработки TiC, что приводит к экранировке мишени и снижает производительность.

Электрический разряд для синтеза наноразмерных частиц карбидов стал применяться сравнительно недавно /3,4/. Для синтеза нано- и микрочастиц вещества, состоящих, например, из вольфрама, никеля или соединений этих металлов с углеродом используют активированный контактным способом с частотой 100 Гц низковольтный электрический импульсный разряд между двумя одинаковыми по химическому составу электродами, погруженными в жидкость (этиловый спирт) с последующим отделением наночастиц от выпадающих в осадок микрочастиц /3/.

Целью данной работы является создание способа получения наноразмерных частиц карбида титана в органической жидкости (этаноле), обладающего высокой селективностью по отношению к формированию их размеров и состава и позволяющего уменьшить количество синтезируемых побочных продуктов - частиц, состоящих из атомов углерода.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Более подробно электроразрядный метод синтеза описан в работах /4,5/. Для создания разряда использовали генератор типа ДГ-1 в режиме искры (сила тока 60 А, длительность импульса 40 мкс). Синтез наноразмерного порошка осуществлялся при искровом разряде, инициируемом высоковольтным (более 3,5 кВ) разрядом короткой длительности. В качестве электродов использовали титановые стержни диаметром 6 мм. Разрядный промежуток составлял 0,3 мм, разряд осуществлялся при погружении электродов на глубину 1 см от поверхности этилового спирта в стеклянном цилиндрическом сосуде.

Источником углерода для получения карбида титана служат продукты, образуемые при термохимических реакциях в условиях реализации высокотемпературной плазмы в этиловом спирте и на контактной границе частиц эрозии титановых электродов с парами жидкости.

Полученную взвесь частиц в этиловом спирте отстаивали в течение 15 мин. Затем, не взбалтывая, переливали в другую емкость, за исключением 5-8 мл взвеси с осадком более крупных частиц на дне. Для получения порошка смесь выпаривали при комнатной температуре.

Морфология наночастиц порошка и их фазовый состав, исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Средний диаметр частиц порошка определен по фотографиям, полученным на просвечивающем электронном микроскопе LEO 906E (Англия, Германия) с энергией электронов 120 кэВ. Для исследования

образцов на микроскопе капля (около 5 мкл) приготовленной взвеси порошка в этиловом спирте наносилась на медную сеточку, покрытую коллоидевой пленкой, и высушивалась в эксикаторе, после чего покрывалась аморфной углеродной пленкой.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8-Advance (по излучению Cu-К α). Рентгеновские дифрактограммы наночастиц записывались после выпаривания коллоидного раствора на аморфной подложке. Идентификация состава наночастиц и их кристаллографических фаз выполнена с использованием программного обеспечения Diffra Plus “EVA” в рамках картотеки PDF-2, для определения параметров решетки использовалось программное обеспечение Diffra Plus “TOPAS”.

Очистка порошка карбida титана от частиц свободного углерода осуществлялась сублимацией углерода в течение 5 мин при температуре порошка 400 – 450 °С.

ПЭМ-изображение наночастиц карбida титана, синтезированных при искровом разряде в этаноле представлено на рис.1. Частицы наблюдаются в агломерированной форме. Исследования порошка, полученного без сублимации углерода, показали, что он состоит из наночастиц карбida титана со средним диаметром 15 нм и содержит 88,7 % TiC кубической гранецентрированной структуры с периодом решетки $a = 4.33$ нм и размером кристаллита около 30 нм, 4,7 % TiC₂ кубической структуры, а также 6,6 % углерода гексагональной структуры. Эти данные получены обработкой рентгеновской дифрактограммы порошка карбida титана до сублимации углерода (рис. 2а). После сублимации углерода при температуре 400 °С в порошке составе оказалось 95,1 % TiC и 4,9 % TiC₂ (рис. 2б), т.е. произошла очистка порошка карбida титана от нежелательной примеси – свободного углерода.

Таким образом, в работе предложен способ получения наноразмерных частиц карбida титана, включающий формирование нано- и микрочастиц вещества в плазме импульсного электрического разряда между одинаковыми по химическому составу электродами, погруженными в жидкость (этиловый спирт), с последующим отделением наночастиц от микрочастиц путем седиментации микрочастиц, а также очисткой

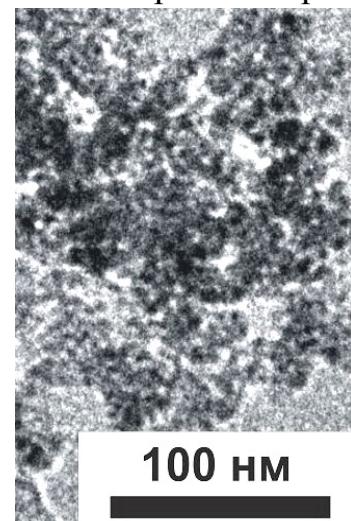
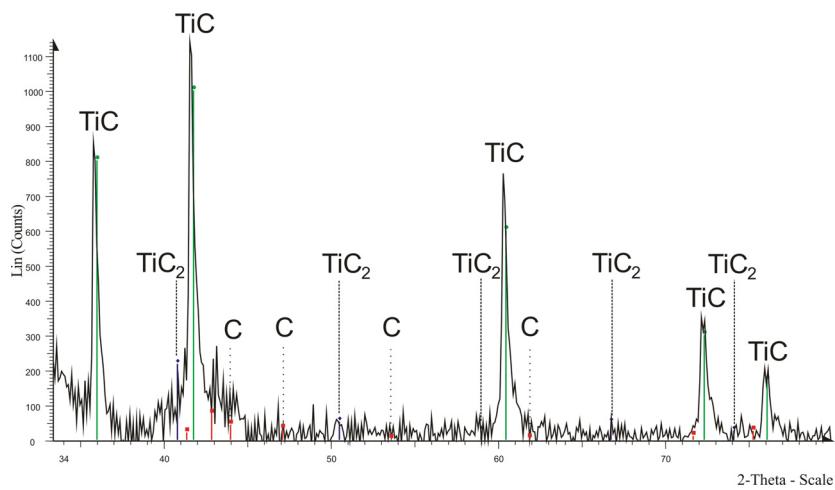


Рис. 1 – ПЭМ-изображение наночастиц карбida титана, синтезированных при искровом разряде в этаноле

синтезированного порошка от свободного углерода путем отжига.

а)



б)

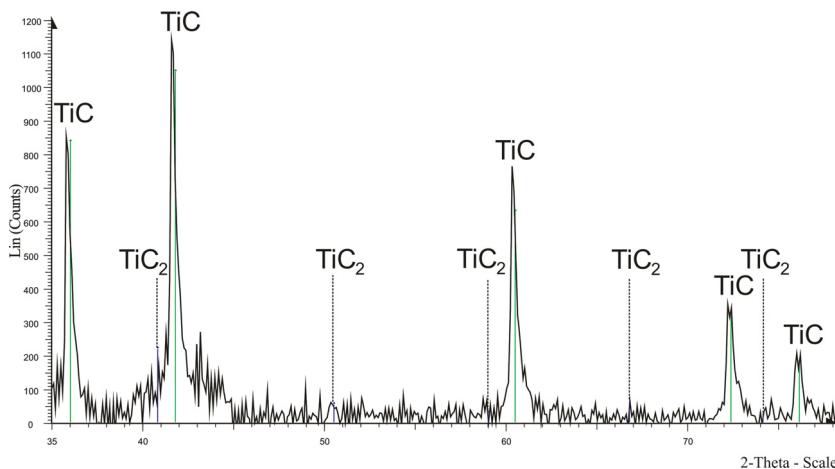


Рис.2 - Дифрактограммы нанопорошков карбида титана до (а) и после отжига при температуре 450 °C (б)

Литература

1. Кипарисов С.И., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
2. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., et al. Appl. Surface Science, **186** (2002) 546 – 551.
3. Parkansky N., Alterkop B., Boxman R.L., et al. Powder Tech., **150** (2005) 36 – 41.
4. Burakov V.S., Butsen A.V., Brüser V., et al. J. Nanopart. Res. 10 (2008) 881 – 886.
5. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. Журн. прикл. Спектроскопии, 75 (2008) 111 – 120.