

Плазменный синтез оксидных нанопорошков сложного состава

*В.В. Лисенков**, *В.В. Осипов*, *В.В. Платонов*, *А.В. Подкин*

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**lisenkov@iep.uran.ru*

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по синтезу нанопорошков Al-Mg шпинели, Nd:Y₂O₃. Для синтеза нанопорошков использовались лазерный и плазмотронный методы. При использовании лазерного метода мишень изготавливалась из механической смеси оксидных порошков микронного размера. Эта мишень испарялась лазерным излучением. Далее испаренный материал конденсировался в наночастицы сложного состава. В случае использования плазмотронного метода в качестве сырья использовались порошки металлов Al и Mg. Эти порошки вместе с воздухом подавались в плазменную струю, создаваемую электродуговым плазмотроном. В результате совместного термического воздействия плазмы и реакции окисления в газовой фазе образовывались оксиды, которые затем конденсировались в наночастицы. В работе приведены характеристики нанопорошков шпинели Al-Mg, полученных плазмотронным и лазерным методами. Видно, что наночастицы имеют схожие размеры. Кроме того, состав обоих нанопорошков качественно схож. Это указывает на некоторое сходство процессов синтеза наночастиц в обоих случаях. Исследованы так же характеристики нанопорошка Nd:Y₂O₃ полученного лазерным методом.

Ключевые слова: нанопорошок, лазер, плазмотрон.

1. Введение

В настоящее время известно много химических и физических методов синтеза нанопорошков. Химические методы обладают высокой производительностью и, поэтому, синтезированные с их помощью порошки имеют низкую цену. Однако эти порошки склонны к сильной агломерации и могут иметь значительные загрязнения. Физические методы позволяют получать более чистые нанопорошки со слабой агломерацией, но они обеспечивают меньшую производительность и, следовательно, цена порошка получается более высокой. Тем не менее, зачастую качество нанопорошка, является основным определяющим фактором при выборе метода его синтеза. При этом нередко метод лазерной абляции является наиболее предпочтительным, а иногда и единственно возможным для получения нанопорошка с требуемыми характеристиками. Несмотря на высокую себестоимость, данная технология нашла достаточно широкое применение, прежде всего, благодаря универсальности (возможности получать нанопорошки различного состава) и высокому качеству получаемого нанопорошка. Альтернативным методом создания плазмы, содержащей материал нанопорошка в газообразном состоянии, является использование плазмотрона. Целью работы является сравнение лазерного и плазмотронного методов получения Al-Mg шпинели. В работе так же приводятся характеристики нанопорошка Nd:Y₂O₃, полученного лазерным методом.

2. Получение нанопорошков методом лазерного синтеза

Для получения нанопорошка была собрана установка, схема которой приведена на Рис. 1. Лазерное излучение фокусировалось на мишень с помощью линзы, которая также служила в качестве входного окна испарительной камеры. В результате воздействия лазерного излучения на мишень около ее поверхности возникал лазерный факел, состоящий из паров мишени. Смешиваясь с окружающим воздухом или другим буферным газом, пар охлаждался. Охлажденный пар конденсировался в виде наночастиц, которые находились в испарительной камере в состоянии взвеси. Вентилятор прокачивал воздух через камеру и нес порошок в циклон и далее электрический фильтр, где порошок собирался. Воздух очищался дополнительно в механическом фильтре и возвращался в камеру. Нанопорошок собирался на

электрофилт্রে, однако в некоторых случаях вместо электрофилтра или совместно с ним использовался тканевый фильтр схожей формы в таком же корпусе.

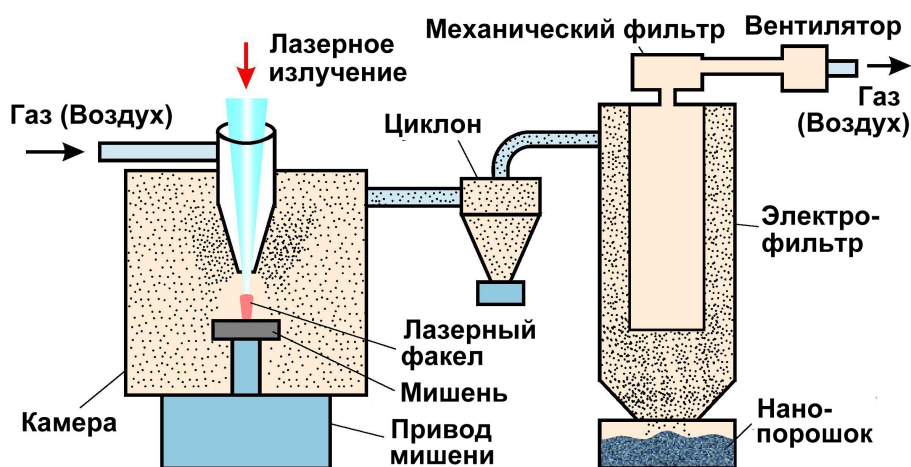
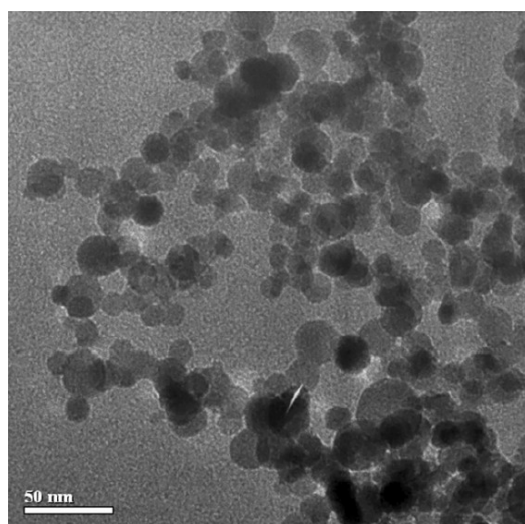
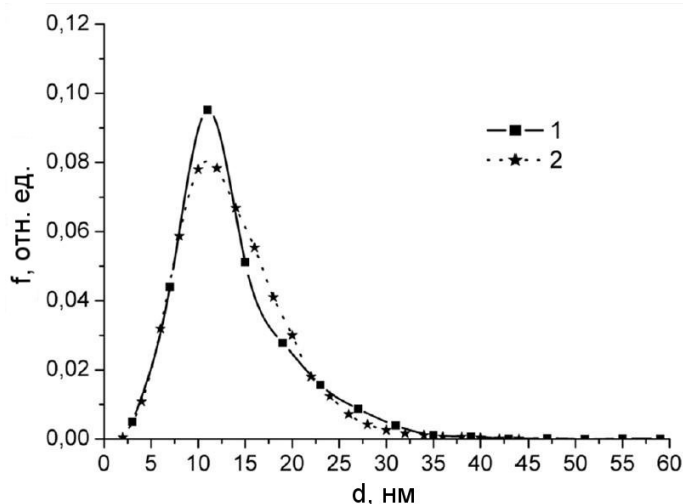


Рис.1. Схема установки для получения нанопорошка лазерным методом.



а)



б)

Рис. 2. Нанопорошок Nd:Y₂O₃, полученный лазерным способом.

а) Фото наночастиц, полученных с помощью волоконного иттербиевого лазера.

б) Функции распределения по размерам наночастиц полученных с помощью CO₂ – лазера (кривая 1), волоконного иттербиевого лазера (кривая 2).

Для получения нанопорошка Nd:Y₂O₃ нами использовались мишени, состоящие из механической смеси порошков Y₂O₃ и Nd₂O₃. При этом, доля последнего составляла 0,9мольн%. Мишени испарялись излучением как иттербиевого волоконного лазера мощностью 600Вт (производство “ИРЭ-Полус”), так и импульсно-периодического CO₂ лазера «ЛАЭРТ» средней мощностью 550Вт и пиковой мощностью за импульс – 8÷9кВт [1]. При этом, плотности мощности лазерного излучения в обоих случаях была примерно одинаковой. Несмотря на почти одинаковые условия средняя производительность получения нанопорошка иттербиевым волоконным лазером составляла 15÷20 г/ч, тогда как при использовании импульсно-периодического CO₂ лазера производительность составила 25÷30 г/ч. На Рис. 2 представлено фото (а) и функции распределения наночастиц по размерам (б). Видно, что как в случае использования CO₂ лазера (Рис. 2б, кривая 1), так и

волоконного иттербиевого лазера (Рис. 2б, кривая 2) средние размеры наночастиц примерно одинаковые и составляют величину ≈ 12 нм. Наночастицы имеют круглую форму (Рис. 2а), что говорит об их формировании через жидкую фазу. По данным рентгенофазового анализа полученный нанопорошок в случае применения обоих лазеров имел моноклинную кристаллическую решетку. Для оксида иттрия такой тип решетки является метастабильным, и при последующем отжиге при температуре $\approx 700\div 900^\circ\text{C}$ нанопорошок переходит в стабильную кубическую фазу. Формирование наночастиц $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ в метастабильной моноклинной фазе объясняется их быстрой кристаллизацией в окружающем воздухе комнатной температуры. Из-за этого в ходе кристаллизации переход в стабильную кубическую фазу не успевает произойти, и метастабильная моноклинная фаза “замораживается”. Этот процесс подробно рассмотрен в [2].

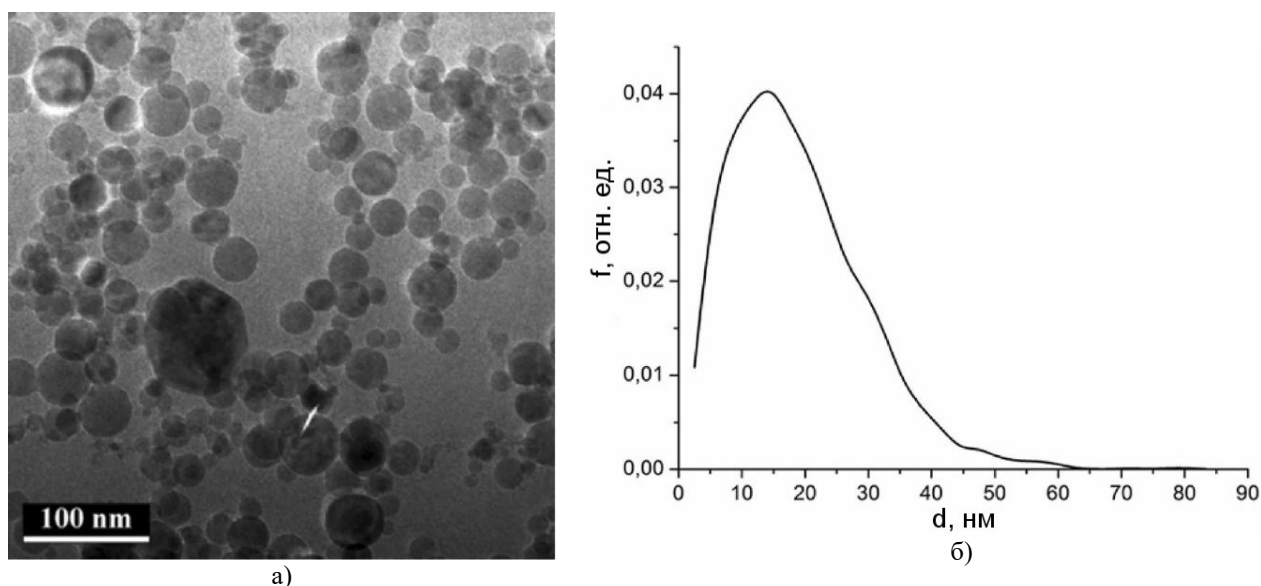


Рис. 3. Нанопорошок Al-Mg шпинели, полученный лазерным способом.
а) Фото наночастиц. б) Функция распределения по наночастиц размерам.

Нами были проведены исследования по синтезу нанопорошка Al-Mg шпинели допированной Fe. Для этого изготавливались мишени из следующей механической смеси порошков оксидов Fe_2O_3 (0.72 мольн%), MgO (42.8 мольн%) and Al_2O_3 (56.5 мольн%). Мишени испарялись излучением импульсно-периодического CO_2 лазера «ЛАЭРТ». Фото и функция распределения полученных наночастиц по размерам представлены на Рис. 3. Видно, что так же как для $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ полученные наночастицы имеют круглую форму и средний размер ≈ 15 нм. Рентгенофазовый анализ [3] показал следующий состав полученного нанопорошка: нанопорошок следующего состава: Al-Mg шпинель (67.5%), Al_2O_3 (24.8%), MgO (4.5%) и Fe_3O_4 (3.2%)

3. Получение нанопорошков с помощью плазмотрона.

Нами был использован электродуговой плазмотрон собственной разработки с алюминиевыми электродами, с целью избежать загрязнения нанопорошка посторонним материалом. Схема установки представлена на Рис. 4. Использованный металлический порошок, представлял собой механическую смесь частиц Al и Mg размером ~ 10 мкм. Данный порошок поступал в плазменную струю вместе с воздухом, где в результате совместного теплового действия плазмы и реакции окисления образовывались оксиды в газовой фазе, которые затем конденсировались в наночастицы. Далее горячий воздух,

содержащий наночастицы, проходил через циклон, где происходила сепарация несгоревших частиц исходного металлического порошка. После циклона газовая взвесь с наночастицами проходила через систему охлаждения и попадала на тканевый фильтр аналогичный использованному в установке на Рис. 1, где происходило осаждение наночастиц. Далее воздух через дополнительный фильтр выходил в атмосферу.

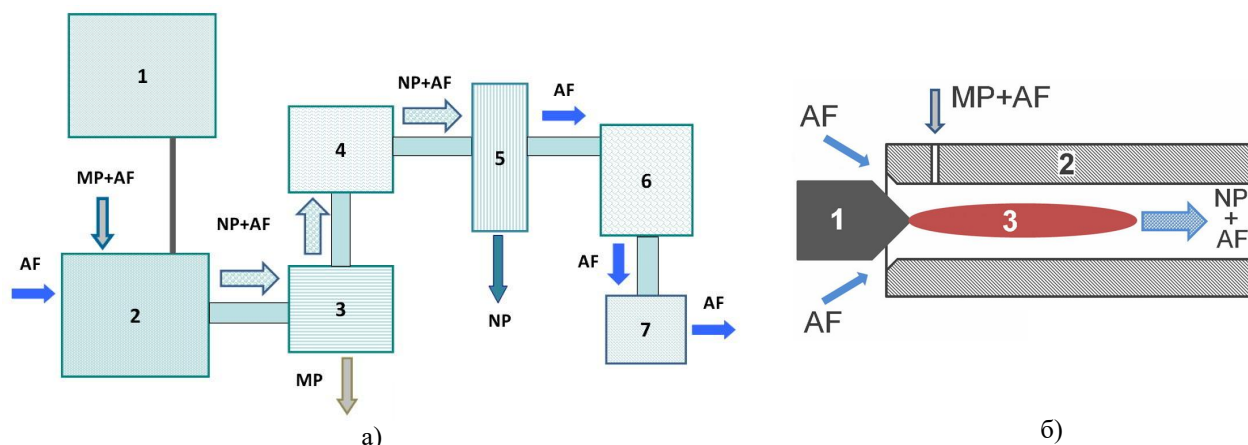


Рис. 4. Схема экспериментальной установки. Обозначения: **AF** – поток воздуха, **MP** – частицы металла, **NP** – наночастицы. а) Общая схема. 1 – источник питания; 2 – электродный узел (см. Рис. 4б); 3 – циклон, отделяющий несгоревшие частицы металла; 4 – система охлаждения потока воздуха, 5 – тканевый фильтр для сбора наночастиц; 6 – насос, работающий на откачку; 7 – фильтр окончательной очистки воздуха. б) Схема электродного узла плазматрона. 1 – катод; 2 – анод с отверстием для подачи частиц металла; 3 – плазма дугового разряда.

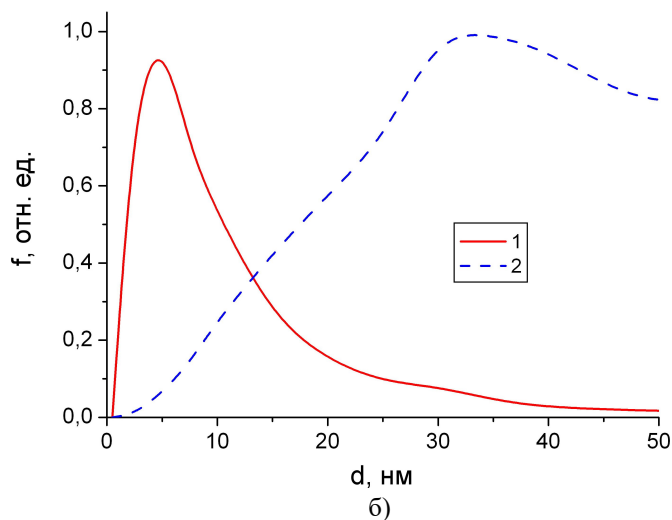
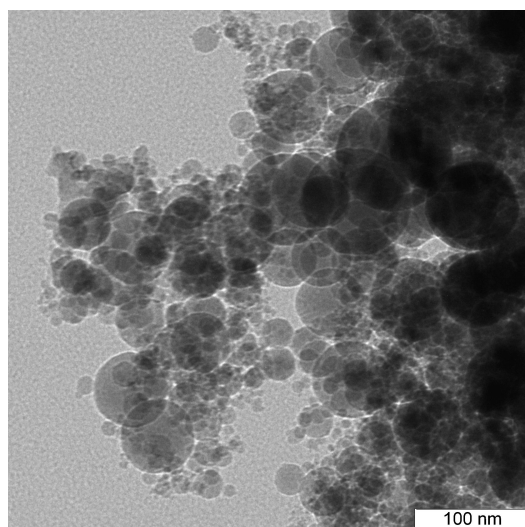


Рис. 5. Нанопорошок Al-Mg шпинели, полученный лазерным способом. а) Фото наночастиц. б) Функции распределения по наночастиц размерам. 1 – количественное распределение; 2 – массовое распределение. Примечание: интеграл под кривой 1 пропорционален общему количеству наночастиц, интеграл под кривой 2 пропорционален общей массе наночастиц.

Плазматрон запитывался от стандартного источника для плазменной резки Сварог Real Cut 90 (L205), способного поддерживать заданный постоянный ток.

На Рис.5 представлено фото (а) и функция распределения (б) полученного нанопорошка. На фото видно, что нанопорошок слабо агломерирован, и частицы имеют круглую форму. Это, как и в случае лазерного испарения, указывает на их конденсацию из

газовой фазы в жидкую с последующей кристаллизацией по мере остывания в потоке воздуха. В нанопорошке численно преобладают частицы размером около 7 нм (Рис. 5б, кривая 1), и количественное распределение достаточно узкое (10 нм по полувысоте). Эти параметры несколько меньше чем в случае лазерного синтеза (Рис. 3). Однако, наибольшую массовую долю нанопорошка составляют частицы размером около 35 нм, и массовое распределение (кривая 2) более широкое. Оно составляет более 30 нм по полувысоте. Полученные данные указывают на то, что в нашем эксперименте одновременно с конденсацией идет коалесценция наночастиц, находящихся в жидком состоянии, то есть, в целом, идут те же процессы, что и при синтезе нанопорошка в лазерной плазме. Согласно рентгенофазовому анализу, проведенному аналогично [3], полученный нанопорошок имеет следующий состав в массовых процентах: Al-Mg шпинель ($\approx 52\%$), Al_2O_3 ($\approx 32\%$) и MgO ($\approx 16\%$) в кубической фазе.

Таким образом, имеет место качественное сходство характеристик нанопорошка Al-Mg шпинели полученного с помощью лазерного и плазмотронного испарения. Это может указывать на схожую динамику кинетических процессов синтеза нанопорошка в обоих случаях. Последнее обстоятельство позволяет надеяться на возможность применения плазмотрона для синтеза других нанопорошков сложного состава, например, оксида иттрия допированного редкоземельными элементами.

4. Заключение

В работе приведены результаты синтеза нанопорошка $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ с помощью иттербиевого волоконного и импульсно-периодического CO_2 лазеров. Полученные порошки имели схожие характеристики, однако, CO_2 лазер обеспечивал более высокую производительность при близкой средней мощности с волоконным лазером.

Проведено так же сравнение результатов синтеза нанопорошка Al-Mg шпинели выполненного с помощью испарения, как лазерным излучением, так и плазмой в электродуговом плазмотроне с использованием реакции горения. Результаты показали качественное сходство физических процессов в обоих случаях.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-20074.

5. References

- [1] V.V. Osipov, Yu.A. Kotov, M.G. Ivanov, O.M. Samatov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov, A.M. Murzakaev, A.I. Medvedev, and E.I. Azarkevich, Laser Synthesis of Nanopowders, *Laser Physics*, vol. **16**, 116, 2006, doi: 10.1134/S1054660X06010105
- [2] V.V. Osipov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov, Ablation of oxide materials and production of nanopowders by ytterbium fiber laser, *Appl. Phys. A*, vol. **118**, 1133, 2015, doi: 10.1007/s00339-014-8928-8
- [3] V.V. Osipov, V.I. Solomonov, V.V. Platonov, E.V. Tikhonov, A.I. Medvedev, Synthesis of $\text{Fe:MgAl}_2\text{O}_4$ nanopowders by laser ablation, *Appl. Phys. A*, vol. **125**, 48, 2019, doi: 10.1007/s00339-018-2341-7