

## Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков

© И.В. Карпов,<sup>1,3</sup> А.В. Ушаков,<sup>1,3</sup> А.А. Лепешев,<sup>1,2</sup> Л.Ю. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет,  
660041 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Красноярский научный центр СО РАН,  
660036 Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева,  
660123 Красноярск, Россия  
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 апреля 2016 г.)

Рассмотрено устройство для получения нанопорошков в плазме дугового разряда низкого давления. Работа устройства основана на использовании в качестве источника плазмы импульсного дугового испарителя с холодным катодом. Описаны особенности конструкции и принцип действия устройства. Представлены экспериментальные данные по влиянию давления газовой смеси в реакторе на свойства нанопорошков.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44031.1851

### Введение

В настоящее время в материаловедении и в промышленности возрастает интерес к разработке оборудования для получения и исследования нанопорошков (НП) [1–4]. Это связано с тем, что малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность НП металлов и химических соединений позволяет их использовать при создании материалов с уникальными свойствами в следующих направлениях и областях техники: получение многокомпонентной керамики, металлокерамики, а также катализаторов, сорбентов, пигментов, селективных газопоглотителей, присадок к смазочным маслам, магнитных жидкостей и магнитных носителей записи информации, модификаторов порошковых сплавов, абразивных порошков, носителей лекарственных форм и т. д. [5].

Реализация плазменных технологических процессов в вакууме открывает качественно новые возможности в технологии получения НП. Обеспечивается высокая чистота, принципиально необходимая для получения НП, открываются широкие возможности для генерации активных плазм, управления ими при помощи электрических и магнитных полей с последующим получением НП методом конденсации из плазменной фазы. Причем такие параметры, как высокие температура и степень ионизации плазмы, оказывают существенное влияние на дисперсность получаемых НП. Изменение энергии частиц в процессе конденсации позволит получать различные структуры конкретного материала от аморфных до кристаллических, при этом размеры и форма кристаллов меняются в зависимости от энергии. При смешивании ряда активных плазм открываются возможности проведения плазмохимических реакций прямого синтеза сложных веществ, более того, реакции происходят без выхода побочных продуктов. В связи с этим задача

создания оборудования для получения НП в плазме дугового разряда низкого давления является весьма актуальной.

Из всего многообразия плазменных технологических процессов распыления металлов в вакууме, на наш взгляд, наиболее перспективным является использование импульсных дуговых разрядов [6,7].

Использование импульсных дуговых разрядов позволяет относительно просто изменять энергию и длительность импульса, а также частоту повторения импульсов, что дает широкие возможности для выбора вида испаряемых материалов и управления производительностью метода.

При синтезе НП [8–11] методом испарения и конденсации длительность импульса дугового разряда должна, с одной стороны, быть меньше времени образования на мишени сплошной жидкой ванны, а с другой стороны, обеспечивать введение энергии, достаточной для испарения материала (в том числе тугоплавкого) и создания достаточно низкой плотности паров для исключения объединения получаемых частиц. При использовании импульсных дуговых разрядов, энергии ионов в которых обычно не более 10 eV, а характерное значение тока в импульсе не превышает 3 kA, указанные условия по энергии пучка ионов достигаются, если длительность пучка ограничена пределами от 20 до 300  $\mu$ s. При этом плотность тока на катоде должна бы не менее  $10^8$  A/cm<sup>2</sup> для испарения большей части материала в режиме абляции [12,13]. При этом полностью исключить создание жидкой ванны на мишени, а следовательно, и выброса капель из мишени невозможно, исходя из физики поглощения энергии электронного пучка материалом, носящего нелинейный характер.

Расширение в газ низкого давления позволяет получить высокие скорости расширения, обеспечивающие быстрое снижение концентрации паров и получение

частиц малых размеров. При этом наличие газа позволяет осуществлять достаточно быстрое охлаждение — закалку частиц порошка за счет не только радиационного, как в вакууме, но и молекулярного механизма теплообмена [14].

## 1. Конструкция и принцип работы плазмохимического реактора

Установка создана на базе модернизированной ионно-плазменной установке ННВ-6.6-И1 и состоит (рис. 1) из вакуумной камеры 1, в которой на боковой стенке установлен специально разработанный импульсный дуговой испаритель металла 2. Импульсный дуговой испаритель 2 (рис. 2) состоит из цилиндрического охлаждаемого расходуемого катода 3 с пристыкованным к нему тоководом 4 для подачи электропитания и охлаждающей жидкости, коаксиального охлаждаемого анода 5, прикрепленного к катоду 3 с помощью фторопластового изолятора, системы подмагничивания 6, установленной внутри анода 5, анода 7, совмещенного с цилиндрической охлаждаемой поверхностью конденсации, установленной с возможностью вращения, поджигающего электрода 8. Электропитание дежурной дуги осуществляется при помощи системы питания 9, „минус“ питания которой подключен через систему подмагничивания 6 к тоководу 4, а „плюс“ питания — к коаксиальному аноду 5. Электропитание импульсной сильноточной дуги осуществляется при помощи системы питания 10, „общий“ провод которой подключен к аноду 7, а отрицательные импульсы подаются через систему подмагничивания 6 на токовод 4. Электропитание поджигающего электрода 8 осуществляется при помощи системы питания 11, подключенной к тоководу поджигающего электрода. У поверхности конденсации установлен механизм съема 12 образующегося порошка. Для сбора порошка в нижней части вакуумной камеры установлен бункер 14. В верхней части вакуумной камеры 1 установлена система подачи плазмообразующего и реакционного газов.

Установка работает следующим образом. После достижения в вакуумной камере давления  $1.33 \cdot 10^{-3}$  Па, при помощи системы подачи реакционного газа устанавливается необходимое давление от 0.1 до 200 Па. Включаются системы питания 9, 10 и 11. На поджигающий электрод 8 при помощи системы питания 11 подается высоковольтный импульс с амплитудой 25 кВ. В результате пробоя пространство между катодом 3 и анодом 5 оказывается ионизованным, что облегчает зажигание дежурной дуги. Дежурный дуговой разряд между катодом 3 и анодом 5 поддерживается при помощи системы питания 9. В результате загорания дежурной дуги пространство между катодом 3 и анодом 7 оказывается ионизованным, что облегчает зажигание импульсной сильноточной дуги. Импульсный дуговой разряд поддерживается при помощи системы питания 10. Система подмагничивания

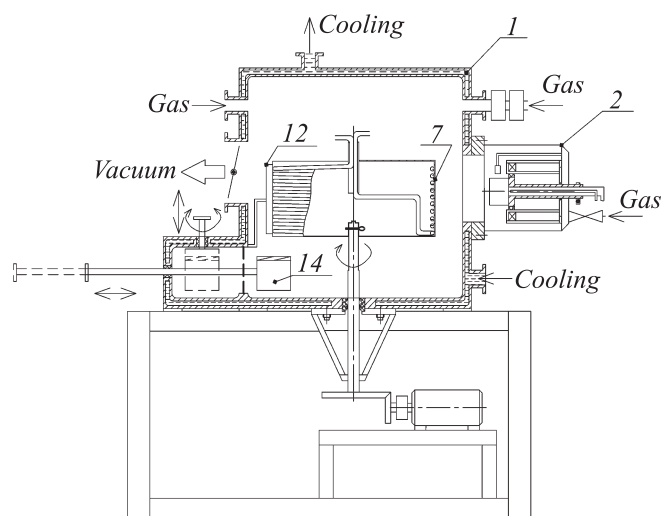


Рис. 1. Установка для получения нанопорошков в плазме дугового разряда низкого давления. Пояснение обозначений — в тексте.

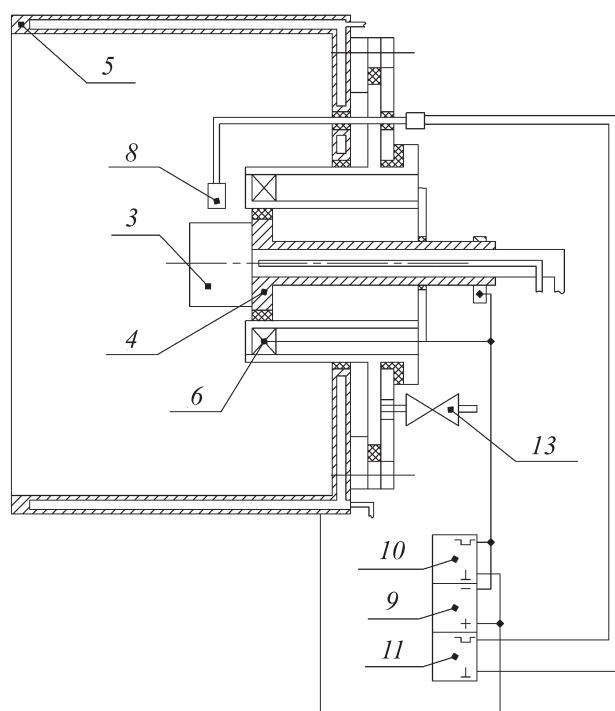
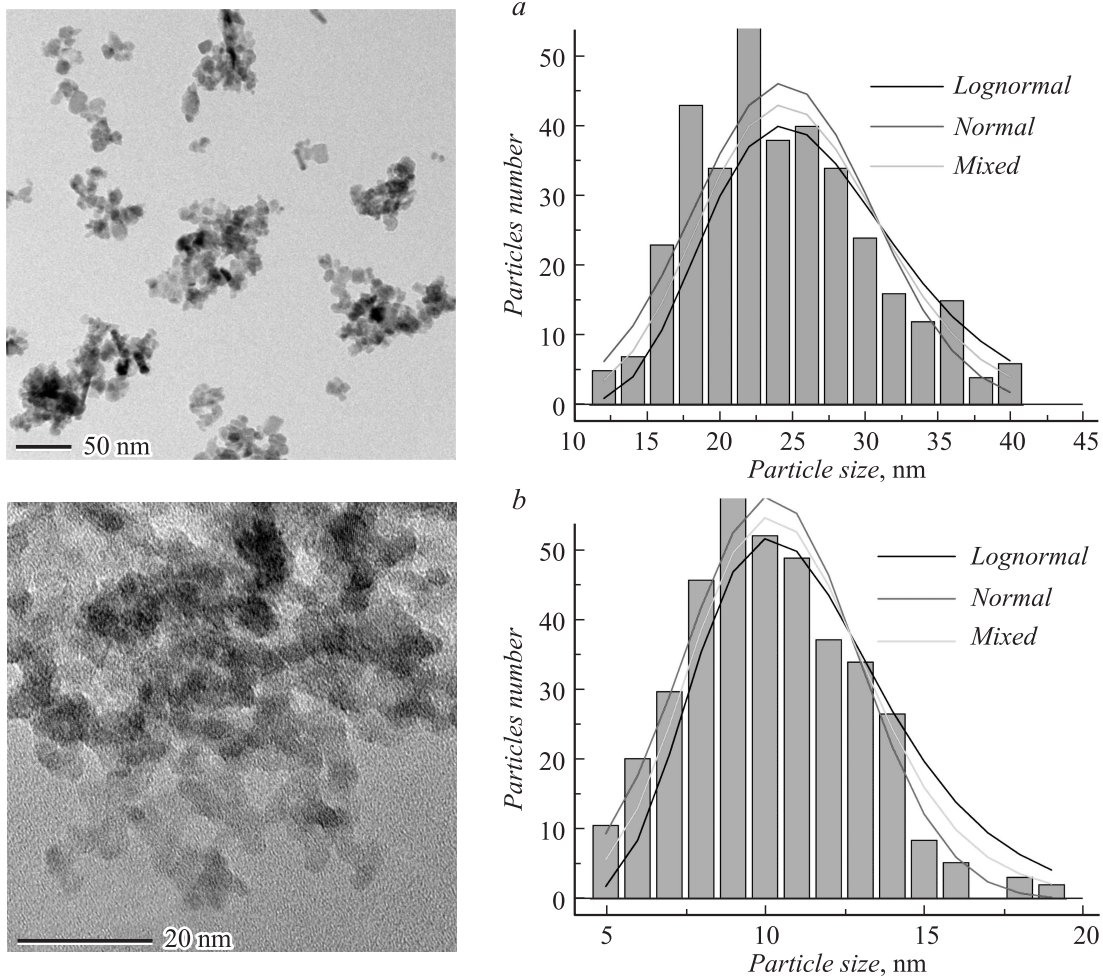


Рис. 2. Импульсный дуговой испаритель с холодным катодом. Пояснение обозначений — в тексте.

6 включена в токовую цепь катода 3 и служит для стабилизации работы дугового испарителя. В процессе испарения материала катода в дуговом разряде паровой поток поступает на вращающуюся охлаждаемую поверхность конденсации 7, осажается на ней и в виде порошка снимается устройством 12. Полученный порошок собирается в бункере 14. Установка позволяет получать порошки как чистых металлов, так и



**Рис. 3.** ТЕМ фотографии, гистограммы и функции плотности вероятности нанодисперсных порошков  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученные при давлении газовой смеси 10 vol.%  $\text{O}_2$  + 90%  $\text{N}_2$  при: *a* — 10, *b* — 50, *c* — 80, *d* — 150 Па.

химические соединения металла с кислородом, азотом и углеродом, для чего предусмотрена система подачи плазмообразующего и реакционного газов.

## 2. Методика проведения параметрических испытаний устройства

Параметрические испытания устройства осуществлялись следующим образом. В качестве распыляемого катода была использована медь электролитического рафинирования М0 с диаметром 80 мм и длиной 100 мм. Импульсный дуговой разряд с частотой 1 kHz, длительностью импульса  $250 \mu\text{s}$  и амплитудой тока в импульсе 2.3 кА поддерживался при помощи системы питания. Реактор предварительно вакуумировали до базового давления  $10^{-3}$  Па. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, который подавался через испаритель и создавал в камере базовое давление. Для исследования влияния давления синтез наночастиц проводился при базовом давлении 10, 50, 80, 140 и 200 Па. В качестве

реакционного газа использовались кислород и азот. Синтез наночастиц исследовался при скорости потока для кислорода 10 vol.%, для остальных газов 30 vol.% от подачи плазмообразующего газа. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Продукты реакции осаждали в течение 10 min на вращающуюся охлаждаемую поверхность конденсации, расположенную на расстоянии 0.12 м от катода.

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в  $\text{CuK}\alpha$  монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов  $30\text{--}120 \text{ deg}$  по  $2\theta$  шагом  $0.06 \text{ deg}$ . Количественный структурно-фазовый анализ дифрактограмм проведен с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Для идентификации рентгеновских спектров использованы базы данных PDF4+.

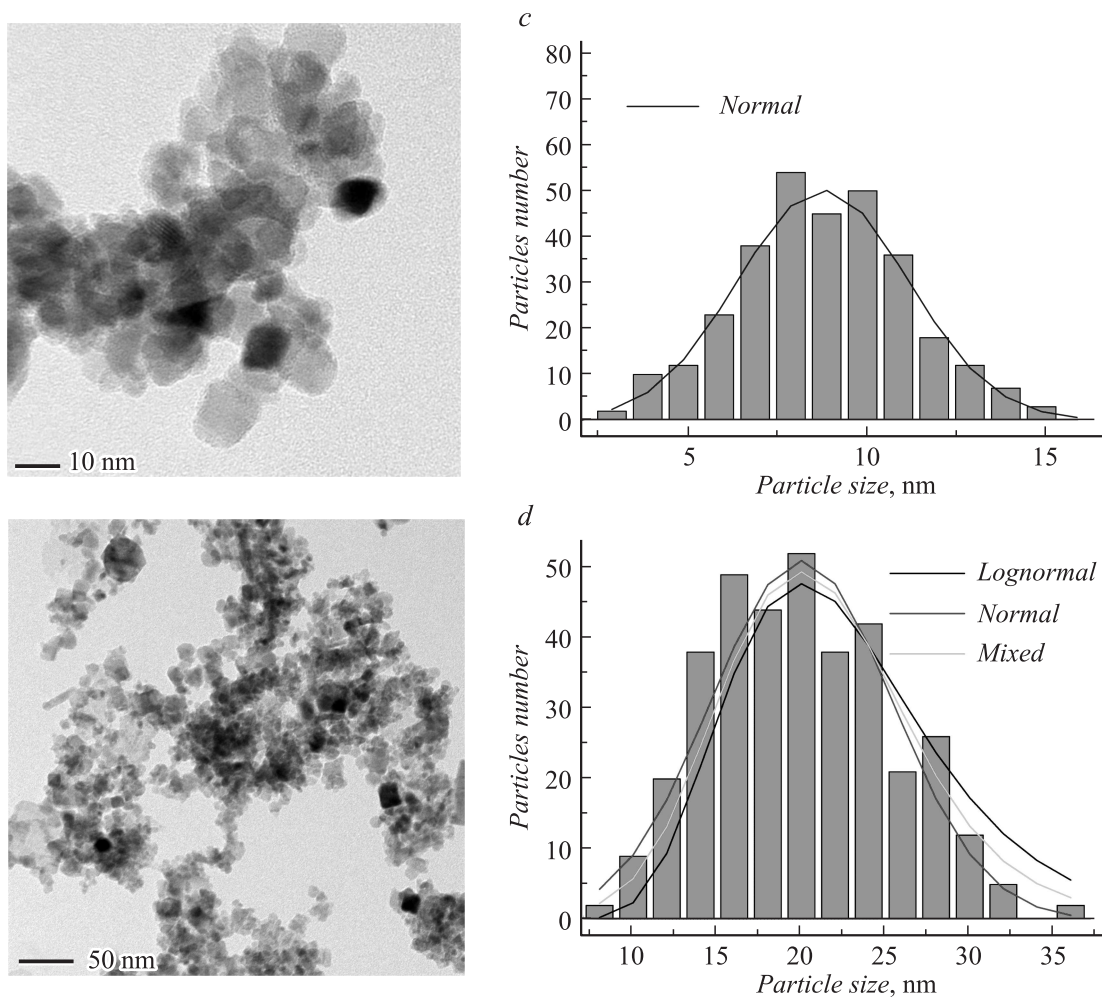


Рис. 3 (продолжение).

Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам

Давление газовой смеси, Па	Диапазон частиц, nm	Средний размер частиц, nm	Среднемассовый размер, nm	Среднеквадратичное отклонение	Количество исследованных частиц
10	12–440	24.3	25.9	1.3	350
50	5–19	10.2	10.9	1.3	353
80	3–17	8.9	9.5	1.3	308
150	8–22	13.5	14	1.3	241

### 3. Результаты параметрических испытаний

Одним из основных направлений исследований при разработке метода синтеза наночастиц является исследование зависимости среднего размера и морфологии наночастиц от технологических параметров. Необходимо определить и оптимизировать физические переменные, которые определяют зарождение и рост частиц в паровой фазе, чтобы понять процесс синтеза. Эти переменные могут быть связаны с экспериментально контролируруемыми параметрами, такими, как температура испарения, общее давление в рабочей камере, тип

газа, конвекции, скорости потока и геометрии камеры, производительность процесса [15].

Согласно проведенным предварительно исследованиям, свойства порошков, образующихся в плазме дугового разряда низкого давления, зависят в основном от величины давления газовой смеси в плазмохимическом реакторе [16,17].

Полученные результаты с достаточной очевидностью указывают на качественное отличие порошков, полученных при разных давлениях газовой смеси. Для зависимости среднечислового диаметра частиц  $d_{\text{aver}}$  от давления  $p$  предложены эмпирические формулы [18]:  $d_{\text{aver}} = 0.3 \cdot 10^{-6} p^{-3}$ ,  $m$ , при  $p < 10$  Па;

$d_{\text{ovar}} = 0.5 \cdot 10^{-6} p^{-0.5}$ ,  $m$ , при  $p > 10$  Па. При изменении величины давления в плазмохимическом реакторе вид функции распределения не изменяется, что говорит о преимущественно термическом характере синтеза электродуговых порошков — образование частиц за счет конденсации из паровой фазы.

На рис. 3 приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, диаграммы распределения частиц и функции плотности распределения по размерам наночастиц оксида меди, полученных при различных давлениях газовой смеси. В качестве буферного газа был выбран азот.

Как следует из полученных результатов, порошок  $\text{Cu}_2\text{O}$  состоит из сильно агломерированных частиц неправильной формы. На снимках присутствуют частицы размером от 5 до 50 нм. Самые крупные частицы образуются при давлении газовой смеси 10 Па. Во всем диапазоне давлений для частиц характерны смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределения частиц по размерам. Логнормальное распределение характерно для частиц, полученных при давлении 10 Па, и, напротив, нормальное распределение в большей степени характерно для частиц, полученных при 80 Па.

Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам приведены в таблице.

В пользу предложенного механизма конденсации и смешанного вероятностного распределения частиц по размерам говорят три экспериментальных факта. Во-первых, сложный профиль линий рентгеноструктурного анализа всех полученных наноматериалов указывает на то, что распределение частиц по размерам бимодальное. Вклад в уширение спектральных линий дают еще и наночастицы со средними размерами  $\sim 2$  нм. Таким образом, можно говорить о кластерном характере конденсации наночастиц в пароплазменной смеси. Во-вторых, на рис. 4 представлена типичная HRTEM наночастиц оксида меди. Как видно из представленного рисунка, частицы имеют неправильную форму, кристаллическую структуру и высаженный на поверхность более мелкий конденсат размером  $\sim 2$  нм, что хорошо согласуется с данными, полученными при обработке рентгенограмм. В-третьих, были проведены исследования удельной поверхности нанопорошка оксида меди методом БЭТ. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила  $446 \text{ m}^2/\text{g}$ . Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности  $S$ , пикнометрической плотностью  $\rho = 8.51 \text{ g/cm}^3$  и средним размером частиц  $d = 6/\rho S$ , то получим 2 нм, что хорошо согласуется с микроскопическими исследованиями.

На рис. 5 представлен график зависимости напряжения на разрядном промежутке с медным катодом от давления газовой смеси 10 vol.%  $\text{O}_2 + 90\% \text{ N}_2$ .

Как видно из рисунка, наблюдается постепенное снижение напряжения до точки перегиба и затем рост вплоть до максимального значения давления газовой

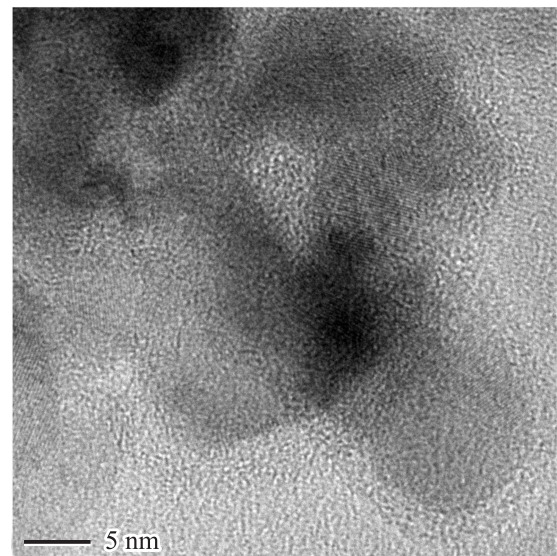


Рис. 4. HRTEM фотография наночастиц оксида меди.

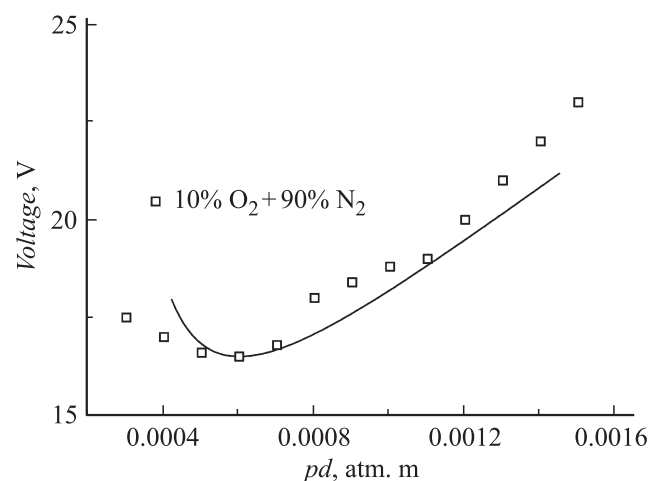
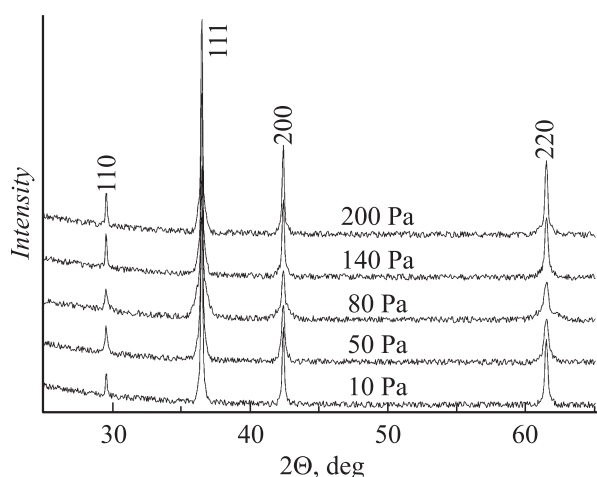


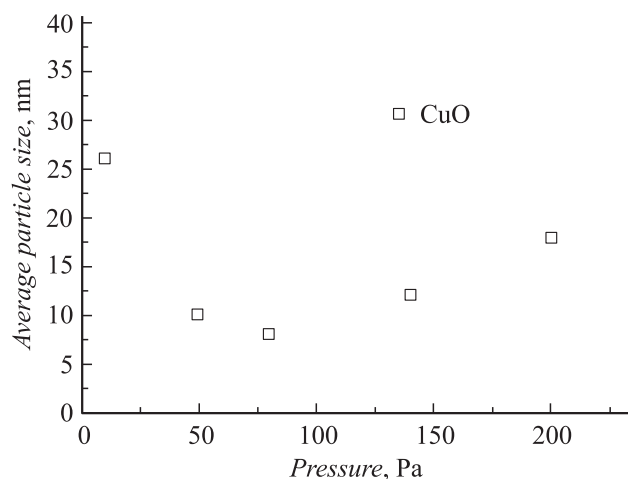
Рис. 5. Зависимость напряжения на разрядном промежутке с медным катодом от давления газовой смеси 10 vol.%  $\text{O}_2 + 90\% \text{ N}_2$ .

смеси. Поведение кривой функции напряжения на разрядном промежутке по виду напоминает зависимости среднего значения размера порошков. Необходимо отметить, что измерение напряжения на разрядном промежутке в диапазоне давлений газовой смеси от  $10^{-3}$  Па до 50 Па показало несущественное влияние давления на плазменные процессы и процессы токопереноса. Однако при давлении газовой смеси свыше 50 Па и вплоть до 200 Па наблюдается практически полное совпадение поведения кривых  $U(p)$  с предсказанием теории подобия.

На рис. 6 показаны результаты рентгенофазового исследования наноматериалов, полученных при испарении медного катода в кислородосодержащей среде, при различных давлениях. Рисунок показывает рентгеновские дифрактограммы наночастиц, синтезированных при дав-



**Рис. 6.** Рентгенограммы нанопорошков оксида меди, полученных при различных давлениях газовой смеси 10 vol.% O<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub>.



**Рис. 7.** Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера частиц Cu<sub>2</sub>O от давления газовой смеси 10 vol.% O<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub>.

лениях газовой смеси 10 vol.% O<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub> для значений  $2\theta$  в интервале от 25 до 65 deg. На дифрактограммах наночастиц ясно видны рефлексы (данные JCPDS, № 05-0667), соответствующие купритной структуре Cu<sub>2</sub>O, пространственная группа  $Pn3m$ , других кристаллических структур не обнаружено.

На рис. 7 представлены результаты исследования рентгенограмм при помощи программы PowderCell 2.4. Показана зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния от давления различных газовых смесей.

На основании приведенной зависимости и микроскопических исследований можно заключить, что для разработки технологии получения нанопорошков оксида меди в плазме дугового разряда низкого давления ключевым параметром является давление газовой смеси. Данный

параметр определяет не только механизмы ионизации в дуговом разряде, но и механизмы испарения и конденсации в высокоионизированных средах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на 2014–2016 г. (проект № 11.370.2014/К).

## Список литературы

- [1] Роко М.К., Уильямс Р.С., Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Пер. с англ. М.: Мир, 2009. 292 с.
- [2] Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В., Ширяева Л.С. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 27–32.
- [3] Ноздрин И.В., Руднева В.В., Ширяева Л.С., Терентьева М.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 2. С. 13–18.
- [4] Ильин А.П. // Изв. Том. политех. ун-та. 2003. Т. 306. № 1. С. 133–139.
- [5] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
- [6] Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118. N 2. P. 023 907.
- [7] Lepeshev A.A., Karpov I.V., Ushakov A.V., Nagibin G.E. // J. Alloys and Compounds. 2016. Vol. 663. P. 631–635.
- [8] Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 93–97.
- [9] Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 1. С. 1–5.
- [10] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю., Шайхадиев А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 105–109.
- [11] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 105–109.
- [12] Месяц Г.А., Баренгольц С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 306–308.
- [13] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // Вестн. СибГАУ. 2015. Т. 16. № 4. С. 983–989.
- [14] Lepeshev A.A., Karpov I.V., Ushakov A.V., Fedorov L.Yu., Shaikhadinov A.A. // Intern. J. Nanoscience. 2016. Vol. 15. N 1–2. P. 1550 027.
- [15] Андриевский Р.А., Нурждин А.А. // Итоги науки и техники. Серия: Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1986. Т. 2. С. 3–64.
- [16] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Петров М.И., Федоров Л.Ю. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 903–907.
- [17] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 11. С. 2251–2253.
- [18] Bernholc J., Phillips J.C. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. N 6. P. 3258–3267.