

06.1;04.1

## Синтез нанопорошка алюмомагниевого шпинели в электродуговом плазмотроне

© В.В. Лисенков<sup>1,2</sup>, В.В. Осипов<sup>1</sup>, А.В. Подкин<sup>1</sup>, И.Н. Тихонов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: lisenkov@ier.uran.ru, v.v.lisenkov@urfu.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 1 марта 2024 г.

Принято к публикации 10 марта 2024 г.

Представлены результаты эксперимента по синтезу наночастиц алюмомагниевого шпинели с помощью электродугового плазмотрона. В качестве сырья использовались металлические порошки алюминия и магния. Частицы металлических порошков сгорали почти полностью, обеспечивая появление нужных оксидов в газовой фазе, что является необходимым условием для синтеза наночастиц. В результате получен слабоагломерированный нанопорошок следующего состава: Al–Mg-шпинель (~ 52 mass%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 32 mass%) и MgO (~ 16 mass%) в кубической фазе. Он обладает узким распределением по размеру (17 nm по полувысоте) и диаметром частиц 10 nm в максимуме функции распределения.

**Ключевые слова:** синтез наночастиц, электродуговой плазмотрон.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58059.19846

Развитие способов получения нанопорошков является актуальной задачей. Среди большого числа различных физических и химических методов плазменные методы занимают достойное место. Использование плазмотрона — наиболее распространенный способ генерации плазмы. Однако создание плазмы с температурой кипения тугоплавких оксидов является сложной задачей. Поэтому для их получения используют различные легкоразлагаемые химические соединения, содержащие нужный металл или металл с кислородом. Однако как исходные реагенты, так и некоторые продукты реакции являются небезопасными и даже ядовитыми, как, например, в работах [1,2], где сообщается о синтезе нанопорошков оксидов титана и циркония с использованием TiCl<sub>4</sub> и ZrCl<sub>4</sub> соответственно.

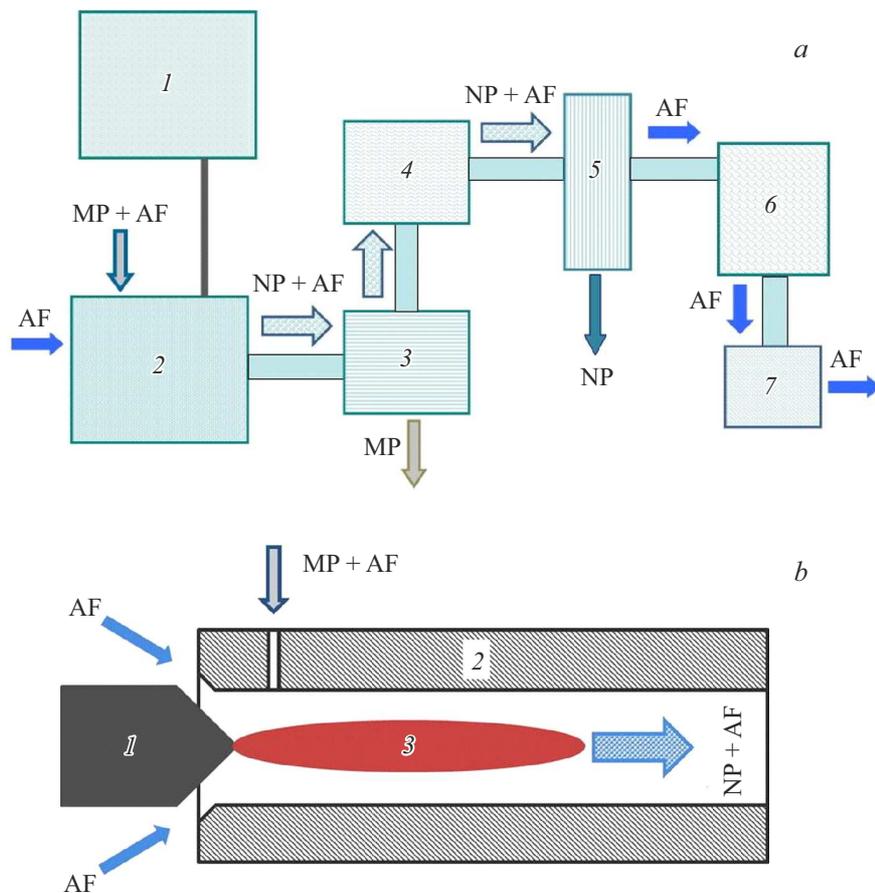
Хорошей альтернативой в такой ситуации является использование реакции горения металла, которая инициируется и поддерживается плазмотроном и также позволяет получать оксидные молекулы в газовой фазе, способные конденсироваться в наночастицы. Этот процесс изучался ранее для оксидов алюминия и магния в [3,4], а также для других оксидов в ряде работ, цитировавшихся в обзоре [5]. Однако нигде не сообщалось о синтезе нанопорошка Al–Mg-шпинели с использованием металлических порошков в качестве исходного сырья, экзотермический эффект горения которых облегчает получение смеси нужных оксидов в газовой фазе. Экзотермический эффект горения углеводородов, инициируемый плазмотроном, был использован в [6] для получения нанопорошка карбида вольфрама. Между тем с помощью лазерного испарения механической смеси порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO нанопорошок Al–Mg-шпинели был успешно получен в [7,8]. Технология синтеза нанопорошка шпинели, использованная в указанных работах,

значительно проще химических технологий, традиционно используемых для синтеза шпинели, таких как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (см., например, [9,10]), высокотемпературный синтез с использованием плазмотрона [11] и золь-гель-метод (см., например, [12]). Кроме того, указанные химические технологии не позволяют получить нанопорошок достаточно высокого качества (или совсем не позволяют получить нанопорошок), при этом некоторые из них используют небезопасные химические вещества.

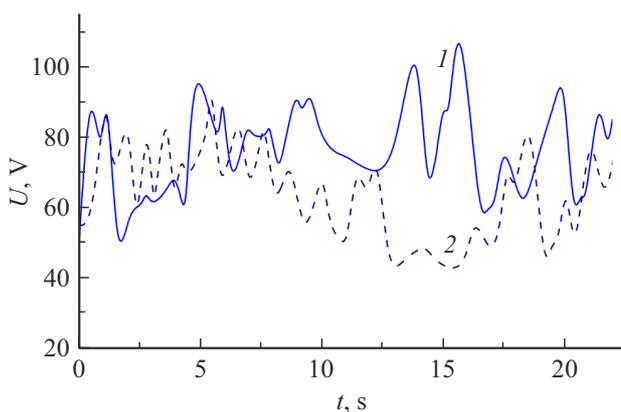
Нанопорошок Al–Mg-шпинели ввиду высокой поверхностной энергии имеет хорошие перспективы для синтеза прозрачных керамических элементов. Известно [13], что керамика из Al–Mg-шпинели может применяться для изготовления обтекателей авиационной и ракетно-космической техники. Из нее изготавливают линзы и защитные окна, а также средства индивидуальной бронезащиты.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения нанопорошка Al–Mg-шпинели с помощью электродугового плазмотрона с использованием в качестве сырья смеси порошков Al и Mg.

Нами был использован электродуговой плазмотрон собственной разработки с алюминиевыми электродами, что позволяло избежать загрязнения нанопорошка посторонним материалом. Схема установки представлена на рис. 1. Использованный металлический порошок представлял собой механическую смесь частиц Al размером 200–300 μm и Mg–Al-сплава (Mg:Al = 9:1) размером 100–200 μm в массовой пропорции 2.25:1. Такая пропорция использовалась, поскольку в описанных выше экспериментальных условиях она дала лучший результат. Указанный порошок поступал в плазменную струю вместе с воздухом, где в результате совместного теплового действия плазмы и реакции окисления



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. AF — поток воздуха (air flow), MP — частицы металла (metal particles), NP — наночастицы (nanoparticles). *a* — общая схема: 1 — источник питания, 2 — электродный узел (см. фрагмент *b*), 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. *b* — схема электродного узла плазматрона: 1 — катод, 2 — анод с отверстием для подачи частиц металла, 3 — плазма дугового разряда.

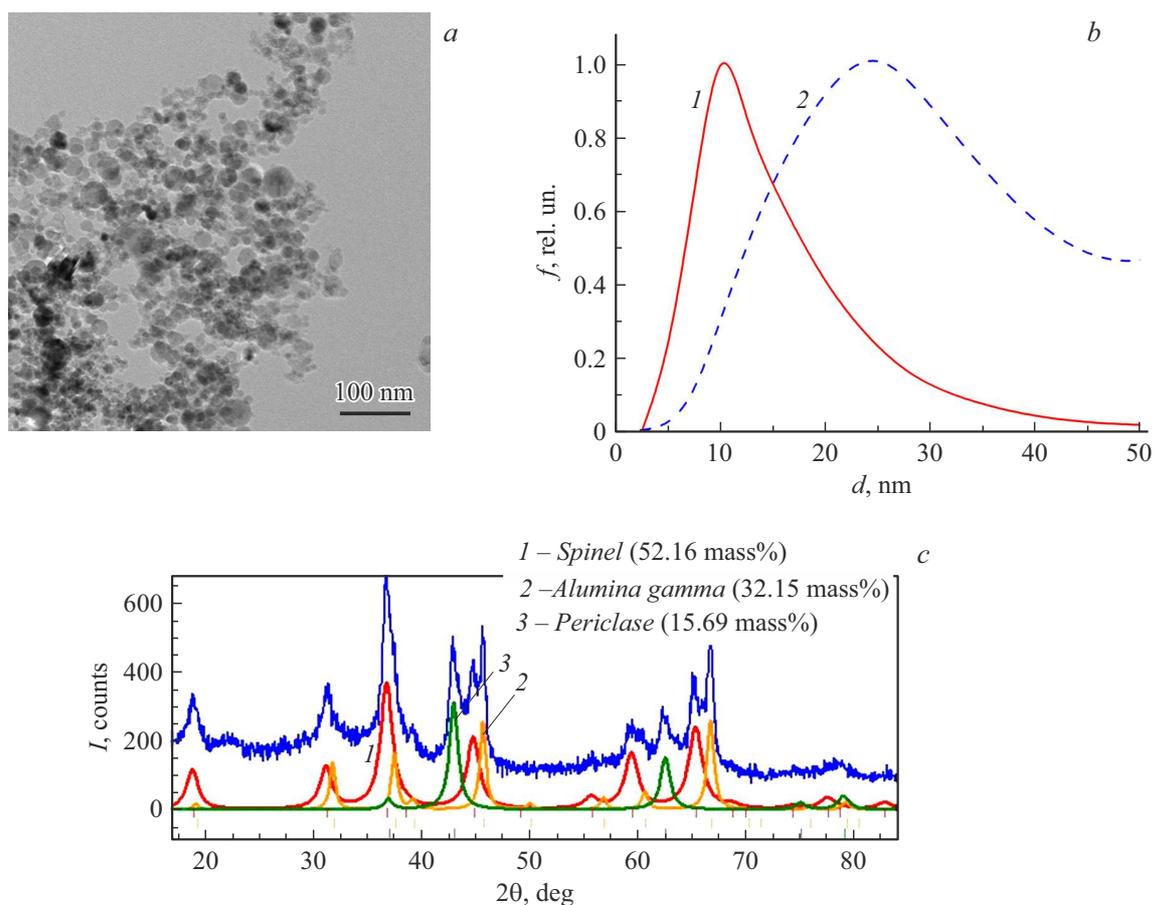


**Рис. 2.** Динамика напряжения на плазматроне при токах 28 А (1) и 37 А (2).

образовывались оксиды в газовой фазе, которые затем конденсировались в наночастицы. Далее горячий воздух, содержащий наночастицы, проходил через циклон,

где происходила сепарация несгоревших частиц. После циклона газовая взвесь с наночастицами проходила через систему охлаждения и попадала на тканевый фильтр, аналогичный использованному в установке [7], где происходило осаждение наночастиц. Далее воздух через дополнительный фильтр выходил в атмосферу. Плазматрон запитывался от стандартного источника для плазменной резки Сварог Real Cut 90 (L205), способного поддерживать заданный постоянный ток. Динамика напряжения на плазматроне, представленная на рис. 2, свидетельствует о турбулентном характере течения газа и соответствующем режиме горения дуги. Такой режим известен и описан в обзоре [14]. Среднее значение мощности горения дуги при работе на токах 28 и 37 А составляло соответственно 2140 и 2360 W. Оно рассчитывалось как интеграл по времени от произведения соответствующих значений тока и мгновенного значения напряжения, приведенного на рис. 2. Расход воздуха в плазматроне составлял примерно 24 л/с, что соответствовало скорости потока в области дуги около 100 м/с.

На рис. 3 представлены микрофотография (*a*) и функция распределения (*b*) полученного нанопорошка,



**Рис. 3.** Свойства полученного нанопорошка. *a* — микрофотография наночастиц. *b* — функции распределения наночастиц по диаметру. Кривая 1 — количественное распределение наночастиц, кривая 2 — массовое распределение наночастиц. Интеграл под кривой 1 пропорционален общему количеству наночастиц, интеграл под кривой 2 пропорционален общей массе наночастиц. *c* — дифрактограмма нанопорошка.

а также дифрактограмма (*c*), показывающая его фазовый состав. Микрофотография на рис. 3, *a* и другие использованные нами для построения функции распределения по размерам были выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа сотрудниками Центра коллективного пользования ИНМТ УрФУ. На изображении видно, что нанопорошок слабо агломерирован, а частицы имеют круглую форму, что указывает на их конденсацию из газовой фазы в жидкую с последующей кристаллизацией по мере остывания в потоке воздуха. Для построения функции распределения наночастиц по размерам нами были измерены диаметры частиц на серии фотографий с электронного микроскопа (всего около 10 000 частиц), что позволило получить достаточно гладкое распределение. В нанопорошке численно преобладают частицы размером около 10 нм (кривая 1 на рис. 3, *b*), и количественное распределение достаточно узкое (17 нм по полувысоте). Эти параметры несколько меньше, чем в [7]. Однако наибольшую массовую долю нанопорошка составляют частицы размером около 25 нм (кривая 2), и массовое распределение более широкое. Оно составляет 32 нм по полувысоте (в [7] массовое распределение не

строилось). Полученные данные указывают на то, что в нашем эксперименте одновременно с конденсацией идет коалесценция наночастиц, находящихся в жидком состоянии, т.е. в целом идут те же процессы, что и при синтезе нанопорошка в лазерной плазме [5,6].

Определение фазового состава наночастиц осуществлялось авторами работы [8] по методике, описанной в [7,8]. На рис. 3, *c* показана дифрактограмма полученного нанопорошка. Дифрактограмма была получена на дифрактометре D8 DISCOVER на медном излучении ( $\text{CuK}_{\alpha 1,2} = 1.542 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3. Согласно этим данным, в нанопорошке, полученном из смеси металлических порошков алюминия и магния, содержались Al–Mg-шпинель (~ 52 mass%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~ 32 mass%) и MgO (~ 16 mass%) в кубической фазе. Учитывая точность метода, результаты, приведенные на рис. 3, *c*, корректно округлять до целых значений процента. Похожая ситуация наблюдалась в эксперименте [7], где лазерным испарением механической смеси оксидных порошков был получен слабоагломерированный нанопорошок сле-

дующего состава: Al–Mg-шпинель (67.5 mass%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24.8 mass%), MgO (4.5 mass%) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3.2 mass%) (в [7] в испаряемую смесь добавлялся оксид железа). Это также указывает на схожесть механизмов синтеза нанопорошка в плазме лазерного факела и в наших условиях.

Наличие оксидов алюминия и магния (как нежелательной примеси) в нанопорошке, полученном как нами, так и авторами [7,8], объяснить пока не удастся. Казалось бы, пар, состоящий из смеси оксидов алюминия и магния, вне зависимости от способов его создания должен конденсироваться в жидкие наночастицы, состоящие из смеси указанных оксидов, и при кристаллизации этих наночастиц должна формироваться Al–Mg-шпинель. Однако это происходит только частично, т.е. массовая доля наночастиц в фазе шпинели составляет ~ 52 mass% в нашем эксперименте и 67.5 mass% в [7]. Частичное формирование оксидов Al и Mg в нанопорошке в нашем случае может быть обусловлено двумя возможными причинами. Первая состоит в том, что некоторая часть паров оксидов успевает сконденсироваться в непосредственной близости от горящих металлических частиц исходного сырья до того, как произойдет турбулентное перемешивание паров оксидов в потоке воздуха. Второй причиной может являться статистика образования критических зародышей MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO, которая делает энергетически выгодной конденсацию именно в эти три соединения в полученных пропорциях. В пользу этой версии свидетельствует тот факт, что имеется качественное соответствие наших результатов и результатов [7], где оксиды перемешиваются практически сразу при испарении. Однако возможны и другие причины, обусловленные кинетикой конденсации паровой смеси оксидов Al и Mg, а также коалесценцией наночастиц в жидкой фазе, которая пока не изучена, по крайней мере применительно как к нашим условиям, так и к условиям [7,8]. Детальное выяснение указанных обстоятельств, а также поиск способов увеличения доли шпинели в нанопорошке является предметом наших дальнейших исследований.

В заключение отметим, во-первых, что соотношение свободных оксидов Al и Mg в нанопорошке почти такое же, как нужно при синтезе шпинели из смесевых порошков. Это позволит спечь из нашего порошка керамические образцы, полностью состоящие из шпинели. Во-вторых, используемый нами способ не требует применения сложной технологии и опасных реагентов в отличие от химических методов и дорогого лазерного оборудования в отличие от работ [7,8]. Кроме того, использование алюминиевых электродов в плазмотроне позволяет избежать загрязнения нанопорошка посторонними примесями. Все перечисленное выше, а также относительная простота реализации делает предложенный нами способ перспективным для промышленного использования после соответствующей доработки, причем не только применительно к Al–Mg-шпинели, но и к другим оксидным нанопорошкам, в том числе сложного состава.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН и Центра коллективного пользования ИНМТ УрФУ за проведение соответственно рентгенофазового анализа и электронной микроскопии нанопорошка, полученного в настоящей работе.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] E.V. Kartaev, V.P. Lukashov, S.P. Vashenko, S.M. Aulchenko, O.B. Kovalev, D.V. Sergachev, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **12**, 1 (2014). DOI: 10.1515/ijcre-2014-0001
- [2] А.В. Самохин, М.А. Синайский, Н.В. Алексеев, Р.Н. Ризаханов, Ю.В. Цветков, И.С. Литвинова, А.А. Бармин, *Перспективные материалы*, № 4, 49 (2015).
- [3] G.P. Vissokov, K.D. Manolova, L.B. Brakalov, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1716 (1981). DOI: 10.1007/PL00020606
- [4] Е.И. Гусаченко, Л.Н. Стесик, В.П. Фурсов, В.И. Шевцов, *Физика горения и взрыва*, **10** (5), 669 (1974). [E.I. Gusachenko, L.N. Stesik, V.P. Fursov, V.I. Shevtsov, *Combust. Explos. Shock Waves*, **10** (5), 588 (1974). DOI: 10.1007/BF01463970].
- [5] А.Н. Золотко, Я.И. Вовчук, Н.И. Полетаев, А.В. Фролко, И.С. Альтман, *Физика горения и взрыва*, **32** (3), 24 (1996). [A.N. Zolotko, Y.I. Vovchuk, N.I. Poletayev, A.V. Floroko, I.S. Altman, *Combust. Explos. Shock Waves*, **32** (3), 262 (1996). DOI: 10.1007/BF01998454].
- [6] Ю.В. Цветков, А.В. Николаев, А.В. Самохин, *Автоматическая сварка*, № 10-11, 112 (2013).
- [7] V.V. Osipov, V.I. Solomonov, V.V. Platonov, E.V. Tikhonov, A.I. Medvedev, *Appl. Phys. A*, **125**, 48 (2019). DOI: 10.1007/s00339-018-2341-7
- [8] I.V. Beketov, A.I. Medvedev, O.M. Samatov, A.V. Spirina, K.I. Shabanova, *J. Alloys Compd.*, **586**, S472 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.070
- [9] V. Singha, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, D.K. Kim, *J. Solid State Chem.*, **180**, 2067 (2007). DOI: 10.1016/j.jssc.2007.04.030
- [10] Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, В.Г. Саламатов, И.В. Сайков, Д.Ю. Ковалев, *Неорган. материалы*, **56** (2), 151 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X2001011X [N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, O.V. Lvov, N.G. Kasatskii, V.G. Salamatov, I.V. Saikov, D.Yu. Kovalev, *Inorg. Mater.*, **56** (2), 142 (2020). DOI: 10.1134/S0020168520010112].
- [11] В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, А.Б. Улмасов, *Неорган. материалы*, **59** (8), 888 (2023). DOI: 10.31857/S0002337X23080146 [V.V. Shekhovtsov, N.K. Skripnikova, A.B. Ulmasov, *Inorg. Mater.*, **59** (8), 851 (2023). DOI: 10.1134/S0020168523080149].
- [12] Л.В. Морозова, О.Л. Белоусова, Т.И. Панова, Р.С. Шорников, О.А. Шилова, *ФХС*, **38** (6), 768 (2012).
- [13] М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, *Успехи в химии и хим. технологии*, **30** (7), 101 (2016).
- [14] М.Ф. Жуков, *Теплофизика высоких температур*, **10** (6), 1295 (1972).