

Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления

© И.В. Карпов,² А.В. Ушаков,¹ Л.Ю. Федоров,¹ А.А. Лепешев²

¹ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

² Красноярский научный центр СО РАН,
660074 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 29 мая 2013г.)

Разработан и экспериментально исследован новый метод получения нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления. Разработанный способ позволяет синтезировать нанодисперсные частицы от 5 до 10 nm с узким распределением по размерам. Особенностью разработанного метода является то, что расплавление и диспергирование расплавленного материала, подача полученных жидких капель этого материала в плазму, охлаждение жидких наночастиц, формируемых в плазме до их отвердевания, и осаждение полученных твердых наночастиц на подложку осуществляют при помощи дугового разряда низкого давления.

Введение

Для синтеза нанодисперсных порошков используются различные методы испарения и конденсации: лазерный, электронные пучки, электрический взрыв проволоки и т.д. [1]. Однако на наш взгляд наиболее перспективным является синтез наноматериалов в плазме дугового разряда низкого давления. При этом методе исходное вещество генерируется в основном в паровой фазе с последующим переводом в плазменное состояние в результате эрозии электродов сильноточных дуговых разрядов [2]. Эти разряды могут иметь практически любую электрическую мощность, что открывает огромные возможности получения достаточно плотных моноплазм (плазм твердых элементарных веществ). При проведении таких процессов в высоком вакууме открываются большие возможности как для прямой конденсации из моноплазм (в потоке или на поверхности) с высокой скоростью, так и для прямого синтеза сложных веществ непосредственно из элементов (моноплазм). В этом случае химические реакции весьма интенсивны, так как степень ионизации плазмы очень высока (до 100%). Этим методом могут быть синтезированы различные сплавы, окислы, нитриды, карбиды и др. Чистота процесса определяется достижимой степенью разрежения (не требуется какая-либо вспомогательная среда), а скорость конденсации может быть очень большой, возрастая пропорционально электрической мощности разряда. Кроме того, вакуумная дуга является одним из самых эффективных источников ионов испаряемого металла, что создает возможность дальнейшего повышения степени ионизации плазменного потока за счет ионизации паровой компоненты. При достижении достаточного энергосодержания плазменного потока процесс испарения металла (катода) в дуговом разряде низкого давления носит двухстадийный характер: первоначально материал катода разбрызгивается в жидкой фазе в катодном пятне, а затем подвергается

полному испарению в пароплазменном потоке. Кроме того, благодаря смешению паров металла с потоком ионизированного несущего газа происходит перегрев паров, что препятствует преждевременной конденсации паров и вызывает диссоциацию уже образовавшихся кластеров.

Целью настоящей работы является разработка и исследование метода, включающего как получение высококачественных наночастиц размером менее 10 nm и дисперсией 1.2, так и нанесение плотноупакованного, в том числе монослойного, покрытия из таких частиц на подложку.

Методика эксперимента

Предлагаемый метод включает в себя расплавление и диспергирование расплавленного материала катода при помощи импульсного дугового разряда низкого давления, поступление жидких капель этого материала в плазму, охлаждение жидких наночастиц, формируемых в указанной плазме, затвердевание и осаждение твердых наночастиц на носитель. При этом длительность импульса дугового разряда должна быть, с одной стороны, меньше времени образования на мишени сплошной жидкой ванны, а с другой — 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 составляют обычно не более 10 eV, а характерное значение тока в импульсе не превышает 3 А, указанные условия по энергии пучка ионов достигаются, если длительность пучка ограничена пределами от 20 до 300 μ s. При этом плотность тока на катоде должна быть не менее 108 А/см² для испарения большей части материала в режиме абляции [3]. При этом полностью

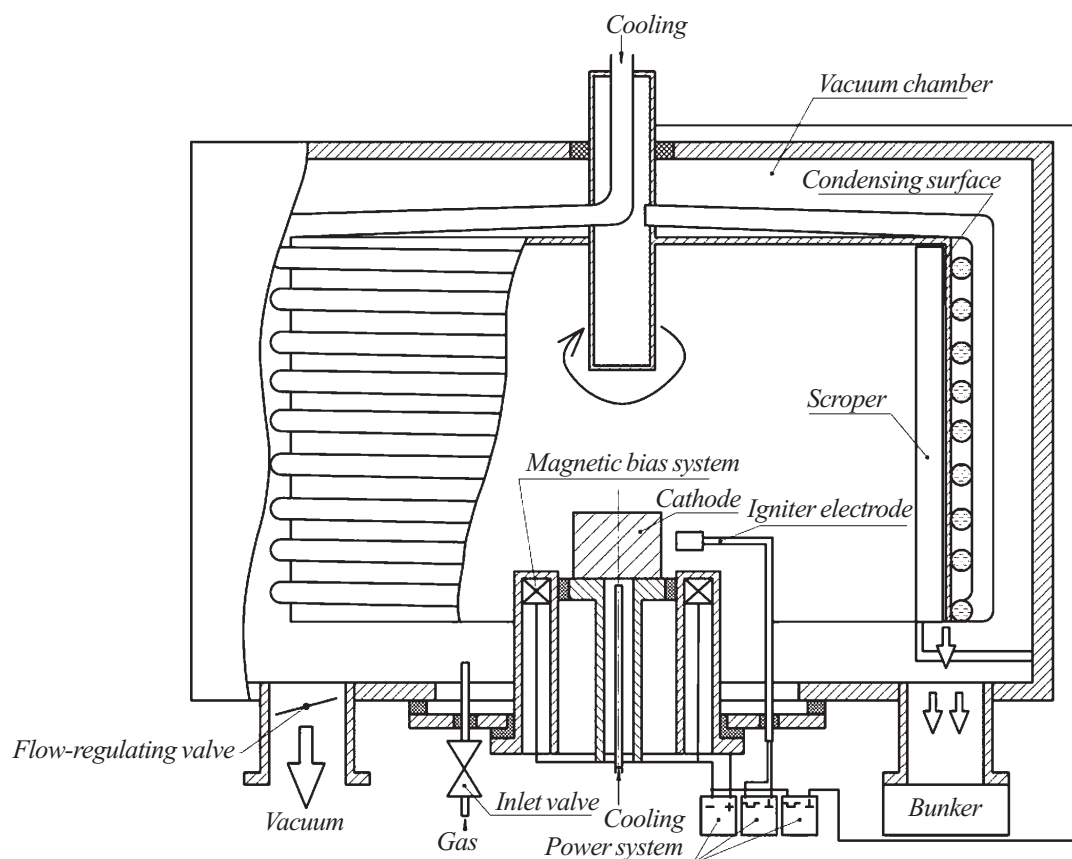


Рис. 1. Устройство электродугового диспергирования.

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.

Испарение 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. Нижнее значение давления газа может быть оценено исходя из критерия существенности доли потерь тепла частицами за счет молекулярного теплообмена. Оценки показывают, что это давление должно быть не менее 50 Па [4]. Верхнее значение давления газа может быть оценено исходя из критерия устойчивости импульсного дугового разряда и возможности магнитной стабилизации его на поверхности катода. Оценки показывают, что это давление не должно быть более 80 Па [4].

Плазма катодной вакуумной дуги состоит в основном из ионизированных и возбужденных частиц материала катода. Характерным свойством катодной вакуумной дуги является концентрация разрядного тока в катодных пятнах, где плотность тока и мощности, плотность и давление плазмы могут достигать значений 100 A/cm^2 и 10^9 W/cm^2 , 10^{20} cm^{-3} и 1010 Па соответственно [5] в

силу малых размеров пятен ($\sim 10 \mu\text{m}$) и длительности их существования ($\sim 10^{-7} \text{ s}$).

Формирование катодных пятен является следствием взрывной электронной эмиссии из микронеоднородностей (геометрических и структурных) поверхности катода. Характерно, что катодные пятна, перемещающиеся произвольно или под влиянием внешнего магнитного поля, образуют кратеры с диаметром в диапазоне единиц-десятков микрон, являющиеся в значительной мере следствием выброса (splashing) расплавленного под действием давления плазмы материала и служащие в данном случае источниками жидких макрокапель с характерными размерами в диапазоне $0.1-1 \mu\text{m}$ [6].

Вследствие экстремально высоких значений плотности мощности в катодном пятне плотная эрозионная плазма катодного пятна, в которую влетают макрокапли, имеет достаточно высокую температуру, поэтому полностью ионизуется и содержит не только однократно, но и многократно ионизованные ионы [7].

Высокая концентрация энергии приводит к взрывообразному разрушению катода, сопровождаемому взрывной электронной эмиссией. Выплескивание жидкого металла в виде капель и струй из области катодного пятна происходит под действием реактивной силы, возникающей при разлете высокоскоростных плазменных струй, что характерно для коротких сильноточных дуг. Кроме того, вытеснение жидкого металла на периферию

расплава, где он удаляется в капельной фазе, может быть объяснено термокапиллярным эффектом, порожденным температурной зависимостью поверхностного натяжения расплава.

Из-за большой разницы в скоростях разлета плазменных струй и капель может возникнуть ситуация, когда капля попадает в плазменную струю, перегревается и превращается в пар.

Таким образом, выполненные оценки показывают, что при достаточном энергосодержании плазменного потока процесс испарения катода в дуговом разряде низкого давления носит двухстадийный характер: первоначально материал катода разбрызгивается в жидкой фазе в катодном пятне, а затем подвергается полному испарению в приэлектродной парогазовой смеси. Кроме того, благодаря смешению паров металла с потоком ионизированного несущего газа происходит перегрев паров, что препятствует преждевременной конденсации паров и вызывает диссоциацию уже образовавшихся кластеров.

Апробация метода при синтезе нанодисперсного ZrO_2 проведена на специальном устройстве электродугового диспергирования, реализующего заявляемый метод получения наночастиц при использовании вакуумного дугового разряда в качестве источника плазмы и макрокапель (рис. 1).

В вакуумной камере установлен импульсный дуговой испаритель металла. Он состоит из цилиндрического охлаждаемого расходуемого катода с пристыкованным к нему токоподводом для подачи электропитания и охлаждающей жидкости, коаксиального охлаждаемого анода, прикрепленного к катоду с помощью фторопластового изолятора, системы подмагничивания, установленной внутри анода, фланца, прикрепленного к стенке камеры и к аноду при помощи фторопластовых изоляторов, анода, совмещенного с цилиндрической охлаждаемой поверхностью конденсации, установленной с возможностью вращения вокруг катода, поджигающего электрода, с пристыкованным к нему токоподводом. Электропитание дежурной дуги осуществляется при помощи системы питания, „минус“ питания которой подключен через систему подмагничивания к токоподводу, а „плюс“ питания — к коаксиальному аноду. Электропитание импульсной сильноточной дуги осуществляется при помощи системы питания, „общий“ провод которой подключен к аноду, а отрицательные импульсы подаются через систему подмагничивания на токоподвод. У поверхности конденсации установлен механизм съема образующегося порошка. Для сбора порошка в нижней части вакуумной камеры установлен бункер. В нижней части вакуумной камеры установлена система подачи реакционного газа.

Условия и результаты эксперимента

Разработанный метод осуществляют следующим образом. В качестве катода для распыления использовался цирконий технической чистоты марки Э100. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру после

предварительной откачки до давления $1.33 \cdot 10^{-3}$ atm, напускалась газовая смесь 5% O_2 + 95% Ar. Синтез производился при давлении газовой смеси 60 Pa. Импульсный дуговой разряд с частотой 1 kHz, длительностью импульса $250 \mu s$ и амплитудой тока в импульсе 2.3 kA поддерживается при помощи системы питания.

Система подмагничивания включена в токовую цепь катода и служит для стабилизации работы дугового испарителя. Расплавление материала и его диспергирование в макрокапли происходит в кратере катодного пятна. Образовавшиеся капли поступают в плотную эрозивную плазму катодного пятна. В результате все капли заряжаются и нагреваются вследствие столкновений с электронами как минимум до критической величины начала их каскадного деления за время их пролета в плазме катодного пятна. Полученные наночастицы охлаждаются до затвердевания в быстро расширяющейся плазме катодного пятна и в плазме межэлектродного разряда за время около 10^{-7} s, что приводит к аморфизации их структуры. В процессе испарения материала катода в дуговом разряде поток наночастиц поступает на вращающуюся охлаждаемую поверхность и осаждается на ней и в виде порошка. Нанопорошок (НП) оксида циркония нарабатывался в течение 10 min и собирался в бункер.

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Образец ZrO_2 для электронно-микроскопических исследований приготовлен следующим образом: порошок поместили в изопропиловый спирт, 2 min диспергировали в ультразвуковой ванне, затем каплю раствора помещали на углеродную пленку-подложку, находящуюся на электронно-микроскопической поддерживающей сеточке. Толщина углеродной пленки-подложки составляла 10–15 nm.

Синтезированный НП оксида циркония имел светлосерый цвет. На рис. 2 представлена типичная фотография

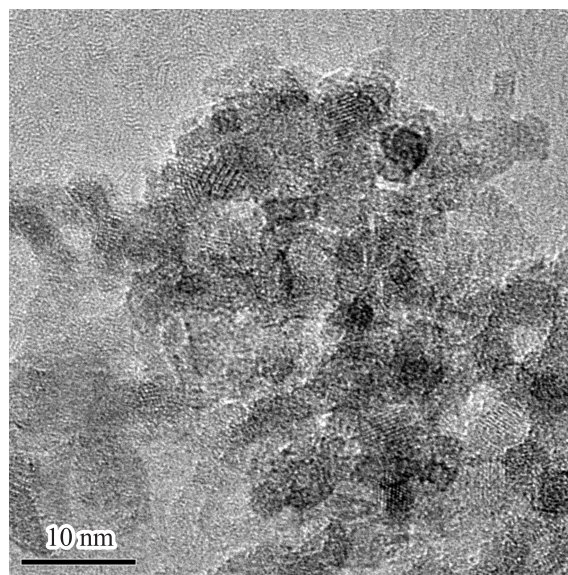


Рис. 2. Микрофотография НП оксида циркония.

Химический состав нанопорошка диоксида циркония

ZrO ₂	
Элемент	Содержание, wt.%
Zr	70.16
O	29.7
Si	0.02
Cr	0.02
Fe	0.04
Cu	0.04
Zn	0.02

НП оксида циркония. Средний размер частиц составляет 5 nm, встречаются частицы размером до 6–7 nm. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Наночастицы имеют кристаллическую структуру, о чем свидетельствуют наблюдающиеся на изображениях атомные плоскости. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет логарифмически нормальный характер распределения, средний геометрический размер частиц составляет $d_g = 5.7$ nm, средне-массовый размер частиц $d_m = 5.9$ nm, дисперсия составляет $\sigma_g = 1.2$. Максимальная величина удельной поверхности составила для НП оксида циркония 470 m²/g. Химический состав порошка ZrO₂ представлен в таблице.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в CuK α монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 5–120° по 2 Θ шагом 0.04°.

Микроструктурные характеристики и параметры элементарной ячейки определялись с помощью полно-профильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда [8]. Использовался комплекс программ, основанный на модифицированной и исправленной версии программы для уточнения структур по методу Ритвельда DBWS-9006PC [9].

Результаты рентгеноструктурных исследований порошка оксида циркония приведены на рис. 3. При отжиге

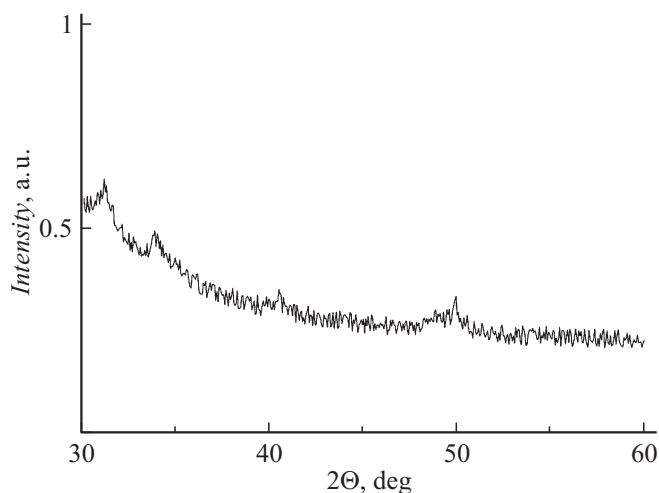


Рис. 3. Рентгенограмма образца НП оксида циркония.

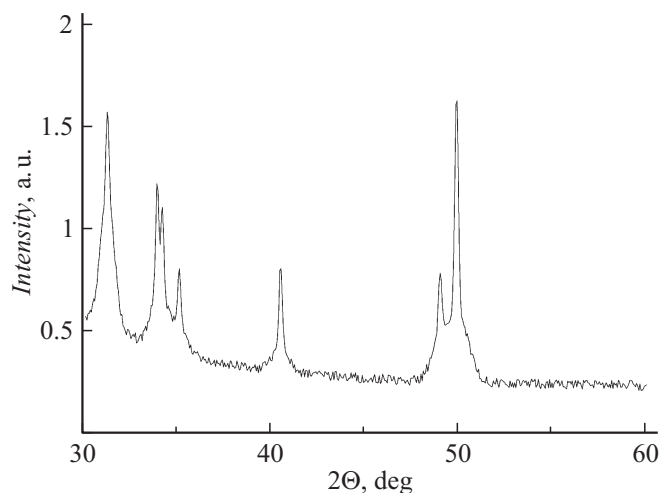
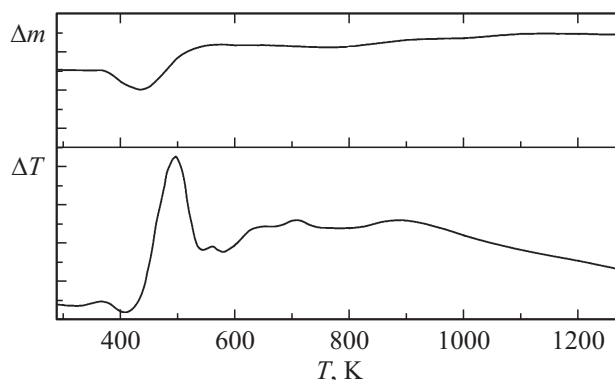
Рис. 4. Рентгенограмма соответствует образцу ZrO₂, отожженного при температуре 690 K в течение 2 h.

Рис. 5. Дериватограмма нагрева электродугового порошка оксида циркония.

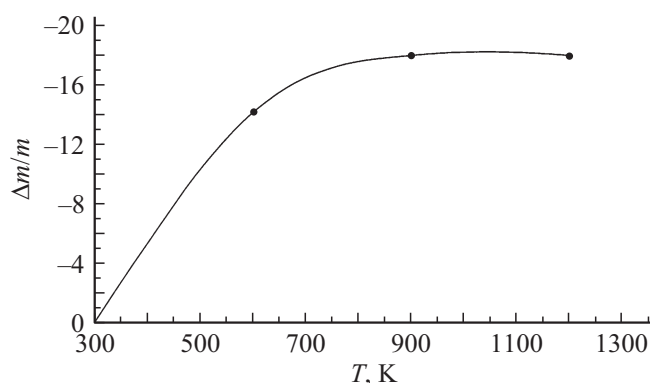


Рис. 6. Термогравиметрическая кривая нагрева НП оксида циркония на воздухе.

порошка оксида циркония в течение 2 h при температуре 690 K порошок оксида циркония кристаллизуется с тетрагональной решеткой, соответствующей структуре бадделеита (рис. 4). Средний размер кристаллитов составил 5 nm. При контакте с атмосферой вес порошка

оксида циркония увеличивается в течение 2–3 min. Максимальное изменение веса порошка составило для оксида циркония 18 wt.%).

Порошки оксида циркония, получаемые в плазме дугового разряда низкого давления, обладают весьма малой насыпной плотностью, которая в реализуемом диапазоне дисперсности (до 470 m²/g) относительно слабо зависит от удельной площади поверхности, а больше определяется приемами его последующей обработки. Как правило, свежеприготовленные порошки имеют наименьшую насыпную плотность, составляющую для оксида циркония соответственно 0.04 g/cm³.

Синтезированные НП подвергались термическому анализу. Масса навески составила 100 mg. Навески НП оксида циркония нагревались со скоростью 10 K/min в интервале температур от 291 до 1273 K. Результаты исследований приведены на рис. 5 и 6. В области температур от 343 до 423 K для НП оксида циркония происходит интенсивное испарение воды, о чем свидетельствует уменьшение массы образца на 4 wt.% на термогравиметрической кривой, хотя на кривой DTA нет явно выраженного максимума.

Обсуждение результатов

Как показывают выполненные измерения, порошок оксида циркония, полученный в дуговом разряде низкого давления, имеет размер менее 10 nm с очень узким распределением частиц по размерам. Величина удельной поверхности позволяет сделать предположение, что на поверхности частиц высажен конденсат значительно меньшего размера, чем основной порошок. Этот конденсат образует довольно пористую „шубу“ вокруг частиц и в основном определяет химическую активность порошка. Этим объясняется высокая сорбционная активность порошка по отношению к атмосферной влаге. Оптимальные условия синтеза порошка определяются давлением газовой смеси. Рентгеновские исследования показывают, что, регулируя скорость охлаждения пароплазменного потока, возможен синтез частиц как с аморфной, так и с кристаллической структурой. Благодаря высокой степени ионизации становится возможным регулирование фазового состава НП от нестехиометрии по неметаллу вплоть до нестехиометрии по металлу. Результаты исследований по окислению электродугового порошка циркония на воздухе показали, что уменьшение размера частиц приводит к снижению реакционной способности порошка при комнатной температуре.

Заключение

Сравнивая результаты экспериментальных исследований [4], проведенных для нитрида титана, с результатами, полученными для оксида циркония, можно сделать вывод об универсальности предлагаемого метода получения НП в плазме дугового разряда низкого давления.

Предложенный метод обладает большей технологичностью и сниженными энергозатратами на производство единицы продукции, поскольку общее время генерации нанокнопель является статистической суперпозицией таких процессов в отдельных спонтанно (или под воздействием магнитного поля) перемещающихся по поверхности катода катодных пятнах. Это непрерывное возобновление катодных пятен обеспечивает равномерность эрозии катода, а следовательно, увеличивается ресурс его работы и устройства в целом. Хотя процесс формирования наночастиц в плазме отдельного катодного пятна является сугубо импульсным ($\tau_p \sim 10^{-7}$ s), в целом работу устройства для реализации заявляемого способа можно характеризовать как высокопроизводительный стационарный процесс с ресурсом непрерывной работы, определяемым запасом материала катода (100 h и более).

Полученные порошки оксида циркония имеют аморфно-кристаллическую монофазную структуру и узкий гранулометрический состав со средним размером частиц 5 nm.

Список литературы

- [1] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
- [2] Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
- [3] Баренгольц С.А., Месяц Г.А., Шмелев Д.Л. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 120. Вып. 5 (11). С. 1227–1236.
- [4] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Крущенко Г.Г. // Технология металлов. 2011. № 3. С. 16–21.
- [5] Anders A. // Sci. Coat. Technol. 1997. Vol. 93. P. 158–167.
- [6] Anders A. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2005. Vol. 33. № 5. P. 1456–1464.
- [7] Кринберг И.А. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 2. С. 9–16.
- [8] Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. № 2. P. 65–71.
- [9] Wiles D.B. // J. Appl. Cryst. 1981. Vol. 14. № 1. P. 149–151.