

06;07;12

## Получение композиционных нанопорошков с помощью волоконного иттербиевого лазера и их характеристики

© Ю.А. Котов, О.М. Саматов, М.Г. Иванов, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев,  
О.Р. Тимошенкова, Т.М. Демина, И.В. Вьюхина

Институт электрофизики УрО РАН,  
620016 Екатеринбург, Россия  
e-mail: max@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 4 августа 2010 г.)

Сообщается об использовании иттербиевого волоконного лазера для получения слабоагрегированных нанопорошков для твердых электролитов YSZ, люминофоров ZnO, ZnS и оптической керамики YAG и  $Y_2O_3$ . Приводятся характеристики полученных нанопорошков. Сопоставляются производительность и энергозатраты процесса при использовании волоконного и  $CO_2$ -лазера. Исследовано влияние давления буферного газа в испарительной камере на удельную поверхность получаемого нанопорошка и распределение частиц по размерам; определено изменение элементного состава наночастиц относительно материала мишени при испарении иттрий-алюминиевого граната. Показано, что при работе волоконного лазера в импульсном режиме минимум энергозатрат на получение нанопорошка достигается при длительности импульса излучения порядка  $100 \mu s$ .

### Введение

Разработка эффективных технологий получения слабоагрегированных нанопорошков для создания конструкционной керамики, твердооксидных устройств водородной энергетики, люминофоров и других задач не теряет своей актуальности.

Ранее [1] был предложен способ и создана установка на основе импульсно-периодического  $CO_2$ -лазера. Выполненные исследования показали [2,3], что способ позволяет получать нанопорошки, в том числе из веществ сложных составов ( $SeO_2$ , легированный  $Gd_2O_3$  или  $Sm_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$  или  $Sc_2O_3$  и др.) При этом характерный размер частиц  $d$  лежит в области  $\sim 20 \text{ nm}$ , а среднее геометрическое отклонение не превышает 1,7, т.е. распределение частиц по размерам достаточно узкое. Однако нестабильность мощности (падает с 800 до 450 W в течение 2 h работы из-за деградации газовой смеси) затрудняет обеспечение постоянства элементного состава нанопорошка, а низкая ( $\sim 6\%$ ) эффективность преобразования электрической энергии в излучение, достаточно большие габариты лазера, шум и необходимость менять газовую смесь в кювете каждые 4 h работы вносят дополнительные неудобства и стимулируют поиск других решений.

Сейчас НТО „ИРЭ-Плюс“ (г. Фрязино) выпускает для промышленного использования волоконные иттербиевые лазеры марки ЛС и ЛК. Лазеры имеют КПД преобразования электроэнергии в излучение 25–30%, бесшумны в работе и не требуют каких-либо дополнительных расходных материалов. Кроме того, они имеют малые габариты, высокий ресурс (50 000 h), простое управление и легко стыкуются с другими устройствами через волоконный кабель. Однако длина волны иттербиевых лазеров  $\lambda = 1.07 \mu m$  в 10 раз меньше, чем у  $CO_2$ -лазеров, что не давало полной уверенности в

эффективном взаимодействии излучения с веществом и требовало экспериментальной проверки.

### Описание эксперимента

Излучение лазера ЛС-1 (выходная мощность до 1 kW в непрерывном режиме) передавалось через волоконный кабель в коллиматор, имеющий выходную линзу с фокусным расстоянием 200 mm. Через входное кварцевое окно излучение фокусировалось на мишени, расположенной в камере испарения.

Камера испарения, привод мишени и система сбора порошка (циклон–электрофильтр–рукавный фильтр) были теми же, что описаны ранее [1] для  $CO_2$ -лазера. Привод мишени обеспечивал ее вращение и горизонтальное перемещение для равномерного срабатывания поверхности, а также вертикальное смещение после срабатывания нескольких слоев мишени. Интенсивность излучения, определенная по выходной мощности лазера и площади автографа излучения на поверхности мишени, находящейся в фокальной плоскости, составляла примерно  $10^6 \text{ W/cm}^2$ . Распределение интенсивности лазерного излучения на мишени близко к гауссову. Мишени готовились из промышленных микронных порошков статическим прессованием в матрицы из нержавеющей стали диаметром 60 и высотой 20 mm. Плотность прессовок была 0.5–0.6 от плотности соответствующего материала.

### Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов выполнялось сравнение иттербиевого волоконного ЛС-1 (длина волны излучения  $\lambda = 1.07 \mu m$ ) и импульсно-периодического

СО<sub>2</sub>-лазеров ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) [1] при получении нанопорошков. Мишени готовились из порошков 10.4YSZ (10.4 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Сибирского химкомбината (г. Томск) с удельной поверхностью  $S = 5.1 \text{ m}^2/\text{g}$  (TriStar 3000, Micrometrics, USA). Выходная мощность лазера была 600 W, интенсивность излучения на мишени  $I = 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$ , среда — воздух при нормальном давлении.

При непрерывной работе лазера в течение 17 h выход порошка составил 390 g (средняя производительность 23 g/h) при  $S = 42 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $d_{\text{ВЕТ}} = 23 \mu\text{m}$ . При той же средней мощности излучения импульсно-периодического СО<sub>2</sub>-лазера производительность составляла 18 g/h при  $S = 79 \text{ m}^2/\text{g}$  [1]. Причиной более низкой производительности в случае СО<sub>2</sub>-лазера является, по видимому, неоднородное распределение интенсивности многомодового излучения на поверхности мишени и длинный, порядка 100–150  $\mu\text{s}$ , „хвост“ импульса излучения, когда существенная часть энергии теряется из-за теплопроводности. Таким образом, полученные результаты показали, что эффективность воздействия излучения иттербиевого волоконного лазера на материал мишени несколько выше, чем у СО<sub>2</sub>-лазера, а энергозатраты на производство нанопорошка снизились с 250 до 87 kWh/kg.

Седиментационный анализ показал, что порошок содержит 5% массовых частиц размером более 200 nm. Это в основном осколки мишени и сферические частицы от разбрызгивания жидкой ванны расплава с поверхности мишени. Основная фракция — это слабоагрегированные сферические частицы (рис. 1, JEM2100, JEOL, Япония), распределение которых близко к нормально-логарифмическому.

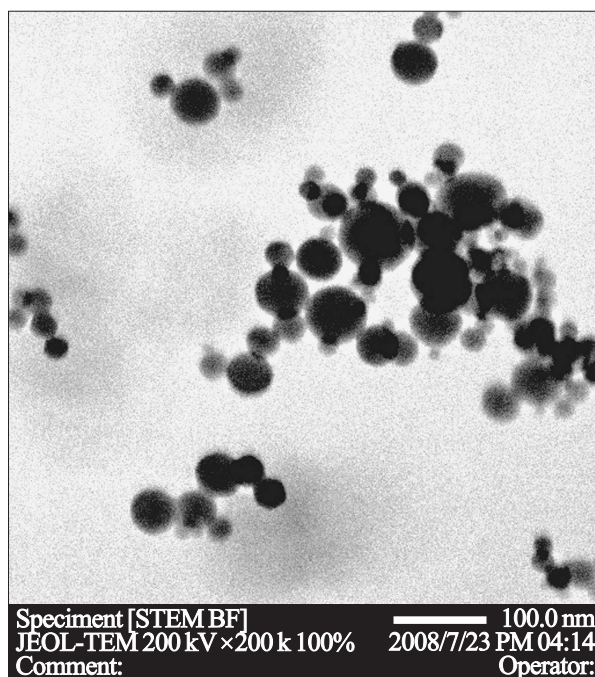


Рис. 1. Микрофотография нанопорошка YSZ.

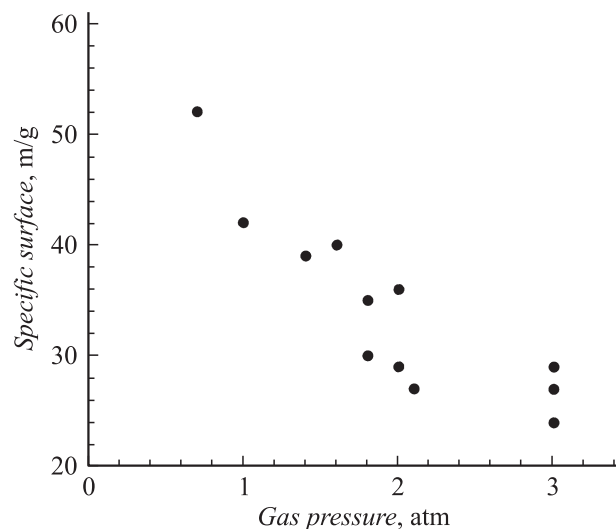


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности нанопорошка YSZ от давления газа в испарительной камере.

Рентгенофазовым анализом (дифрактометр D8 Discover, Bruker AXS, Германия) установлено, что порошок в пределах погрешности измерений (2%) имеет состав, соответствующий 9.6YSZ, т.е. содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нем снизилось на 0.8 mol.% относительно мишени; структура частиц кубическая, с параметром решетки  $a = 0.5145 \pm 0.0001 \text{ nm}$ .

Во второй серии была исследована возможность управления размером частиц за счет давления рабочего газа. Полученные результаты (рис. 2) показывают, что, как и ожидалось, увеличение давления газа приводит почти к пропорциональному снижению удельной поверхности или росту  $d$  в области давлений до  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . При дальнейшем увеличении давления снижение удельной поверхности  $S$  (рост  $d$ ) резко замедляется. Одновременно существенно падает производительность, которая при  $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  составляет 8–10 g/h. Это свидетельствует о том, что при данной мощности лазера и давлении рабочего газа конденсация происходит слишком близко от поверхности мишени и большая часть частиц возвращается на мишень.

Исследовалось также получение нанопорошков 4.5YSZ, люминофора марки Э-515-115(220) на основе ZnS производства ЗАО НПФ „Люминофор“. Исследования характеристик этих порошков продолжаются. Полученные результаты позволяют заключить, что основными факторами, определяющими производительность, являются энергия связи вещества (для 10.4YSZ  $W_b \approx 7.9 \text{ kJ/g}$ , для ZnO — 4.48 kJ/g) и температура их испарения. Поэтому производительность для ZnO составила 118 g/h при  $S = 38 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $d = 28 \text{ nm}$ ). Зависимость размера частиц от давления рабочего газа для ZnO аналогична описанной для 10.4YSZ, но отклонение от линейного характера начинается при большем давлении.

В третьей серии экспериментов было исследовано изменение элементного состава наночастиц относитель-

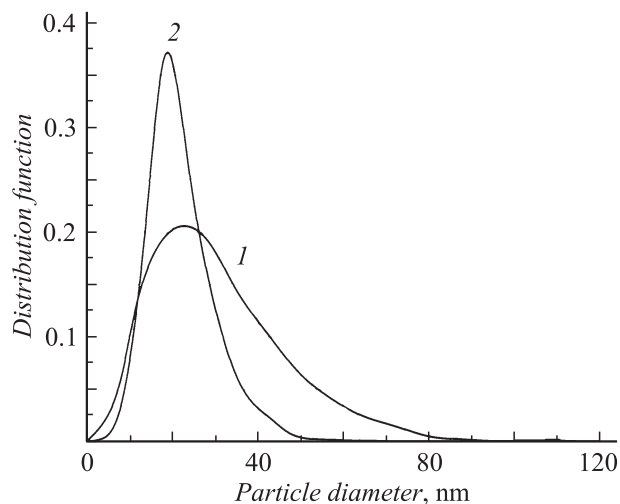


Рис. 3. Функции распределения наночастиц по размерам при различном давлении газа в испарительной камере, atm: 1 — 0.7, 2 — 3.

но материала мишени при испарении смеси оксидов (и их соединений) с сильно отличающейся температурой кипения. В качестве исходного материала были использованы алюмоиттриевая шихта Nd:YAG и ее смеси с оксидом иттрия (производства ООО „НПКП Техномаркет“) в различном соотношении  $Y_2O_3 : Al_2O_3$ . Проведенные ранее на лазере эксперименты [1] показали, что изменение мольного соотношения Y/Al в нанопорошке относительно исходного материала может составлять от 15 до 50% в сторону увеличения содержания алюминия. Предполагалось, что причиной такого существенного изменения состава является неоднородное распределение интенсивности многомодового излучения  $CO_2$ -лазера на поверхности мишени и длинный, порядка 100–150  $\mu s$ , „хвост“ импульса излучения, на стадии которого не реализуется режим развитого испарения, и испаряется преимущественно  $Al_2O_3$ .

При испарении мишени с помощью волоконного лазера с распределением интенсивности лазерного излучения в пятне фокусировки, близким к гауссову, изменению состава смеси  $Y_2O_3 : Al_2O_3$  составило 14%. Было обнаружено, что под воздействием непрерывного излучения волоконного лазера оплавленная поверхность мишени становится сильно неоднородной. При этом реализуется так называемый кинжальный режим проплавления (КРП) [4], когда глубина кратера в 10–50 раз больше его диаметра. Этот эффект связан с тем, что начиная с некоторых значений интенсивности излучения реактивное давление паров материала сильно деформирует поверхность расплава. В результате зона поглощения излучения углубляется. Расход энергии на нагрев стенок канала сильно уменьшается. Как следствие, из расплава происходят преимущественное испарение компоненты с более высоким давлением насыщенных паров, в нашем случае  $Al_2O_3$  и изменение состава полученного нанопорошка. Другим следствием режима

КРП является снижение производительности процесса получения нанопорошка вследствие ухудшения однородности поверхности мишени.

В работе [4] было показано, что КРП эффективно реализуется только при интенсивностях ниже порога развитого испарения. Исходя из результатов, полученных в работах [1–3], можно предположить, что пороговым значением является  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Данное значение вполне может быть превышено при использовании более мощного волоконного лазера.

Другим эффективным средством борьбы с КРП является модуляция длительности импульса лазерного излучения. Волоконный лазер ЛС-1 (ИРЭ-Полус) позволяет модулировать лазерное излучение таким образом, что пиковая мощность излучения в импульсном режиме не превышает средней мощности излучения в непрерывном режиме. Соответственно при уменьшении скважности импульсов средняя мощность лазерного излучения пропорционально уменьшается, что ведет к снижению производительности. Представляется, однако, интересным поиск режима, обеспечивающего минимум энергозатрат

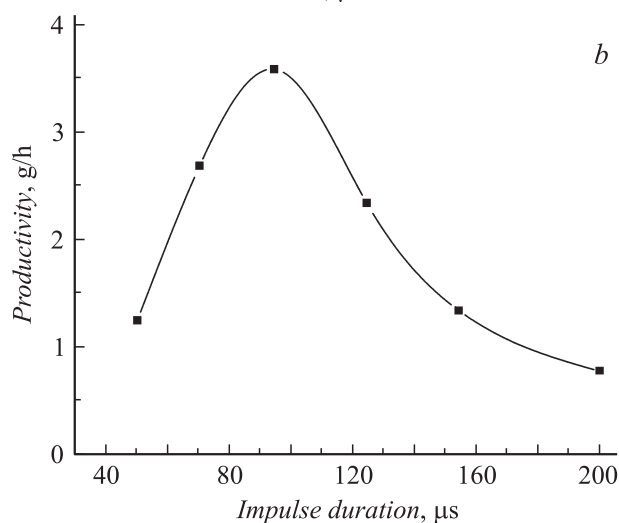
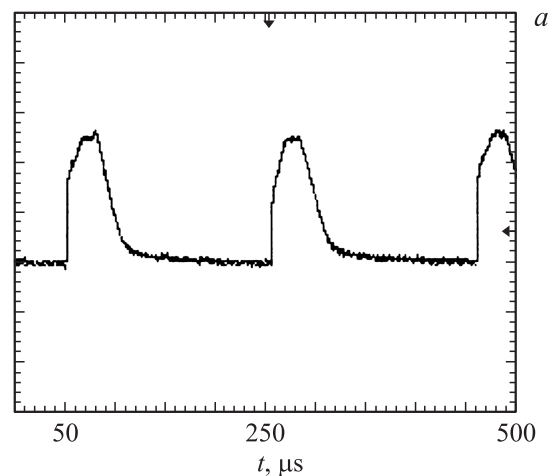


Рис. 4. Осциллограмма (a) и зависимость производительности процесса получения нанопорошка 10YSZ (b) от длительности импульса.

на производство нанопорошка, т.е. исследование зависимости производительности получения нанопорошка от длительности импульсов излучения при одинаковой средней мощности (энергии импульса).

В лазере ЛС-1 в режиме модуляции излучения передний фронт импульса составляет 20, а задний 40  $\mu\text{s}$ . При проведении данного эксперимента частота следования импульсов излучения была выбрана 5 kHz, энергия импульса — 0.2 J (т.е. средняя мощность составляла 100 W), а длительность импульса по полувысоте регулировалась от 50 до 200  $\mu\text{s}$ . Зависимость производительности процесса получения нанопорошка 10YSZ от длительности импульса представлена на рис. 4.

Ясно, что при условии постоянства энергии в импульсе уменьшение длительности компенсируется повышением пиковой мощности. При этом повышается интенсивность лазерного излучения в пятне фокусировки, что приводит к уменьшению толщины слоя расплава на поверхности мишени и соответственно к снижению доли энергии, потерянной за счет теплопроводности. Таким образом, производительность процесса получения нанопорошка растет, и такая тенденция сохраняется вплоть до длительности импульса 100  $\mu\text{s}$ . При длительности менее 100  $\mu\text{s}$  становится существенным наличие переднего и заднего фронтов, во время которых происходит нагрев и плавление мишени, но не происходит испарения, что снова приводит к увеличению доли энергии, потерянной за счет теплопроводности.

## Заключение

Использование иттербиевого волоконного лазера для получения нанопорошков позволяет повысить производительность при существенном, примерно в 3 раза, снижении энергозатрат. С учетом более высоких потребительских качеств волоконные иттербиевые лазеры следует считать более перспективными для получения нанопорошков, чем  $\text{CO}_2$ -лазеры.

Повышение давления газа в испарительной камере вплоть до 3 atm приводит к пропорциональному снижению удельной поверхности нанопорошка. При этом средний размер частиц увеличивается незначительно, а основной причиной снижения удельной поверхности является увеличение диапазона дисперсии частиц по размерам.

При использовании иттербиевого волоконного лазера изменение элементного состава наночастиц относительно материала мишени меньше, чем в случае  $\text{CO}_2$ -лазера.

При работе волоконного лазера в импульсном режиме минимум энергозатрат на получение нанопорошка достигается при длительности импульса излучения порядка 100  $\mu\text{s}$ .

Авторы признательны технологю В.М. Тельновой за выполненный седиментационный анализ нанопорошков и В.В. Лисенкову за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН № 27 и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ ГК № П2507.

## Список литературы

- [1] Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г., Саматов О.М., Смирнов П.Б. // Изв. Академии наук. 2000. Т. 63. № 10. С. 1968–1971.
- [2] Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М. и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 76–82.
- [3] Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М., Иванов М.Г. и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 72–77.
- [4] Бункин Ф.В., Трибельский М.И. // УФН. 1980. Т. 130. Вып. 2. С. 193–239.