Плазменное получение ультрадисперсных оксидов железа и алюминия

А. А. Сафронов, В. Е. Кузнецов, Ю. Д. Дудник, В. Н. Ширяев, О. Б. Васильева

В работе рассмотрены конструкции двух установок плазмохимического синтеза на базе плазмотронов переменного тока мощностью до 30 кВт для получения ультрадисперсных (наноразмерных) оксидных и карбидных материалов. Приведены результаты, полученные при выполнении экспериментальных исследований по получению ультрадисперсных порошков оксидов металлов (железа и алюминия).

Ключевые слова: плазмотрон переменного тока, ультрадисперсные материалы, оксид, железо, алюминий, вольфрам, плазмохимический синтез.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-00-71

Введение

В настоящее время большее внимание уделяется исследованиям, направленным на создание технологий, позволяющих получать новые материалы или улучшать физико-химические характеристики существующих материалов [1]. Чаще всего это ультрадисперсные или наноматериалы [2–4], причем особые требования предъявляются к чистоте, химическому составу, физическим свойствам и другим качественным характеристикам таких материалов [5].

Широкое внедрение наноматериалов сдерживается, в первую очередь, высокой стоимостью, недостаточной производительностью и сложностью технологического оборудования, а также жесткими требованиями к исходному сырью и другими факторами, делающими промышленное производство доста-

точно затратным. Поэтому разработка новых и модернизация существующих методов получения нанопорошков является актуальной проблемой [6].

Особое место занимают ультрадисперсные порошки железа и его оксидов, благодаря уникальным магнитным, электрическим, адсорбционным, каталитическим и другим свойствам этого металла [7].

Нанодисперсные оксиды металлов являются на сегодняшний день перспективным материалом для создания новых функциональных покрытий, катализаторов и композитов. Использование наноразмерных частиц для модификации существующих материалов позволяет значительно улучшить основные показатели их качества (механические, физико-химические, химические и т. д.) [8].

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама широко используются в промышленности, в том числе, как материал для изготовления металлообрабатывающего инструмента. Исследования показывают, что рабочие характеристики твердых сплавов (твердость и прочность) значительно улучшаются при уменьшении размеров кристаллитов до 300–500 нм [9, 10].

В данной статье рассматривается процесс плазмохимического синтеза, реализованный на базе однофазного плазмотрона переменного тока мощностью до 30 кВт с целью исследования параметров плазмохимического

Сафронов Алексей Анатольевич, зав. лаб., гл.н.с., д.т.н.

Кузнецов Владимир Евгеньевич, зав. лаб., в.н.с., к.т.н.
Дудник Юлия Дмитриевна, н.с.

E-mail: julia_dudnik-s@mail.ru

Ширяев Василий Николаевич, с.н.с.

Васильева Ольга Борисовна, н.с.

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН.
Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18.

Статья поступила в редакцию 19 марта 2021 г.

© Сафронов А. А., Кузнецов В. Е., Дудник Ю. Д.,
Ширяев В. Н., Васильева О. Б., 2021

процесса и возможности получения ультрадисперсных порошков. В ходе работы ставились следующие основные задачи: разработка конструкции установок плазмохимического синтеза на базе плазмотронов переменного тока, определение рабочих параметров процессов и проведение экспериментов по получению наноразмерных оксидов металлов (железа, алюминия) и карбида вольфрама.

Описание экспериментальных установок

В зависимости от рода получаемого материала в установке может использоваться аргонная, углеводородная воздушная среда и их смеси для получения плазмы. Среднемассовая температура плазменной струи при этом имеет величину до 3500 К, в ней происходит нагрев и испарение обрабатываемого материала, а при дальнейшем быстром охлаждении образуется конечный продукт, состав, строение и состояние которого зависит от многих

факторов и, в том числе, определяется скоростью охлаждения. Преимуществами такого метода является высокая производительность и скорость образования конечного продукта.

Лабораторные установки созданы на базе высоковольтного однофазного плазмотрона переменного тока. В ИЭЭ РАН разработан ряд высоковольтных электродуговых плазмотронов переменного тока со стержневыми электродами [11, 12], которые могут применяться для решения технологических задач, не требующих значительного расхода рабочего газа и большой мощности. Эти плазмотроны способны генерировать плазменную струю с высокой энтальпией и градиентом температуры, причем они способны работать как на инертных, так и на окислительных газах в диапазоне мощности до 50 кВт и расходом плазмообразующего газа от 0,5 до 30 г/сек.

Общий вид экспериментальной плазмохимической установки для получения ультрадисперсных оксидных материалов приведен на рис. 1.

Рис. 1. Плазменная установка для получения ультрадисперсных оксидных материалов: 1 – однофазный плазмотрон переменного тока; 2 – устройство ввода; 3 – реакционная камера; 4 – сепаратор водоохлаждаемый; 5 – уловитель продукта; 6 – контейнер для сбора; 7 – узел закалывания; 8 – наполнитель-насадка; 9 – выходное сопло; 10 – контейнер для сбора.

Плазменная установка состоит из однофазного плазмотрона 1, соединенного с устройством ввода с форсункой 2, которая присоединена к реакционной водоохлаждаемой

камере 3, соединенной с водоохлаждаемым сепаратором 4, далее переходящей в уловитель продукта 5 с контейнером для сбора продукта 6. Затем замыкается узлом закалывания

7, состоящим из стружечного (металлического) наполнителя-насадки 8 с выходным соплом 9 и расположенной в ней форсункой для подачи охлаждающей жидкости. Орошающий раствор (вода) подаётся сверху и, растекаясь по насадке, создает пленочное течение с развитой поверхностью, на которой происходит охлаждение отводимых газов. Прореагировавшие остатки продукта накапливаются в контейнере для сбора 10 и затем извлекаются через выходной штуцер.

В установке используется высоковольтный однофазный плазмотрон переменного тока мощностью до 30 кВт [13]. Плазмотрон состоит из следующих основных составных элементов: корпуса, выходного фланца с соплом, электродов со сменными наконечниками. Основной конструктивной особенностью плазмотронов данного типа являются два цилиндрических канала, которые с одной стороны сходятся под небольшим углом и переходят в общее сопло, в них же расположены торцевые электроды. Каналы помещены в водоохлаждаемый корпус. Каждый электрод подключается к своей фазе. Электроды изготовлены из меди.

Принцип работы плазмотрона переменного тока заключается в следующем: при приложении напряжения 6 кВ между электродами

происходит электрический пробой воздушно-го промежутка между стенкой каждого канала и буртом наконечника-электрода. Происходит загорание двух дуг, выдуваемых под воздействием газового потока на торцы электрода. Далее, перемещаясь по стенкам каналов, дуги выходят на концы трубок, где замыкаются между собой, т. е. соединенная дуга начинает гореть от торца одного электрода до торца другого. В случае погасания дуги процесс повторяется.

В качестве плазмообразующего газа в экспериментах по получения ультрадисперсных оксидов металлов использовался воздух. Отличительной особенностью предлагаемого процесса является применение раствора прекурсора солей металлов.

Прекурсор вводится в зону плазменной струи в водном растворе с расходом 0,5–1,5 г/с. Конденсация диспергируемого вещества производится при контакте с водоохлаждаемыми поверхностями реакционной камеры. Скорость охлаждения имеет решающее значение для дисперсности и структуры получаемого порошка.

Общий вид экспериментальной плазмохимической установки для получения ультрадисперсных карбидных материалов приведен на рис. 2.

Рис. 2. Плазменная установка для получения ультрадисперсных карбидных материалов: 1 – однофазный плазмотрон; 2 – стружечной электрод; 3 – устройство ввода порошка; 4 – реакционная камера; 5 – уловитель

витель продукта; 6 – лепесток; 7 – уловитель-насадка; 8 – выходное сопло; 9 – контейнер для сбора.

В установке использован однофазный плазмотрон 1 с электродным наконечником конической формы 2, соединенного с устройством ввода прекурсора 3, который объединен с реакционной водоохлаждаемой камерой 4 с установленным в ней наборным сепаратором. Далее расположен узел уловителя продукта 5, состоящий из лепестка 6 для отклонения потока отходящих газов, уловителя-насадки 7 с выходным соплом 8 и контейнером для сбора 9.

Плазмотрон состоит из цилиндрического корпуса с выходным фланцем, снабженным профилированным каналом. Внутри корпуса установлен водоохлаждаемый электрод со сменным коническим наконечником, который изготовлен из меди. Благодаря сужению канала, в корпусе плазмотрона происходит обжатие дуги, ее контракция и увеличение падения напряжения дуги и ее мощности, что дает возможность подавать реагент в зону с максимальной температурой.

В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона и метана CH_4 или пропана C_3H_8 . В качестве прекурсора планируется использовать порошок оксида вольфрама.

Результаты и обсуждения

В процессе проведения экспериментов был осуществлен ряд конструктивных изменений узлов установки для обеспечения надежности работы и получения продукта. Выполнен ряд экспериментов по получению ультрадисперсных оксида железа (III) и оксида алюминия. В качестве прекурсора выступал водный раствор нитрата железа (III).

Для обеспечения необходимых условий проведения экспериментов мощность плазмотрона была установлена на уровне ~ 6 кВт, при этом рабочее напряжение составляло величину от 900 В до 1100 В, а суммарный расход плазмообразующего газа по всем контурам подачи достигал значения ~ 1 г/с, расход прекурсора регулировался в диапазоне от 0,5 до 1,5 г/с.

В результате синтеза при указанных условиях был получен мелкодисперсный порошок бурого цвета, который, согласно результатам рентгенофазового анализа, представляет собой практически однофазный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На основании уширения линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера был оценен средний размер кристаллитов, который составил 57 ± 6 нм [14]. Данная оценка размера нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ коррелируется с результатами, полученными с помощью лазерного корреляционного спектрометра квазиупругого светорассеяния, представленных на рис. 3.

Согласно этим данным, полученные наночастицы оксида железа (III) обладают субмикронным размером, меняющимся в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Это свидетельствует о том, что продукты плазмохимического синтеза представляют собой как отдельные нанокристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и их агломераты из сравнительно небольшого количества частиц. Таким образом, представленный метод выглядит перспективным с точки зрения получения слабоагломерированных оксидных нанокристаллических порошков [15].

Рис. 3. Распределение по размеру частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных плазмохимическим методом.

На этой же установке были выполнены эксперименты по получению частиц оксида алюминия. Микрофотографии образцов, полученных в ходе экспериментов, представлены на рис. 4.

Рис. 4. Микрофотографии полученного оксидно-го материала.

Как можно видеть, они состоят из частиц неправильной формы различного размера и содержат сферические, высокопористые и палочковые частицы. В настоящий момент проводятся исследования по определению оптимальных параметров синтеза (мощность плазмотрона, расход рабочего газа, параметры ввода прекурсора). По-видимому, причиной получения частиц различной формы является значительное изменение температуры в реакционной камере из-за неравномерного расхода водного раствора нитрата алюминия.

Заключение

В ходе работ опробованы две конструкции плазмохимических реакторов на базе плазмотронов переменного тока, отработаны их основные узлы и определены некоторые рабочие характеристики. Показана возможность получения ультрадисперсных оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и оксида алюминия. Установлено, что использование нитратов указанных металлов возможно для данного плазмохимического процесса, поскольку их разложение в струе термической электродуговой плазмы

позволяет осуществить синтез ультрадисперсных оксидных материалов за время работы плазмотрона. При этом размер и форма частиц зависит от температуры плазменной струи и устойчивой подачи водного раствора прекурсоров.

На плазмохимической установке по получению карбидных материалов выполнены эксперименты по определению соотношений смеси аргона и метана CH_4 для обеспечения устойчивой работы плазмотрона, достаточной для получения карбида вольфрама. При этом оптимальная работа плазмотрона для получения наноразмерных материалов была достигнута при соотношении компонентов смеси аргон-метан от 1 до 1,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. В., Шкерин С. Н., Ремпель Ал. А., Хрустов В. Р., Липилин А. С., Никонов А. В. // Докл. АН. 2010. Т. 433. № 2. С. 206.
2. Yagi H., Yanagiteni T., Takaichi K., Ueda Ken-ichi, Kaminskii A. // Opt. Mater. 2007. Vol. 29. № 10. P. 1258.
3. Guo B., Harvey A., Risbud S. H., Kennedy I. M. // Phil. Mag. Lett. 2006. Vol. 86. No. 7. P. 457.
4. Il'ves V. G., Kotov Yu. A., Sokovnin S. Yu. // Proc. 9th Int. Conf. Modification of materials with particle beams and plasma flows. Tomsk. 2008. P. 645–648.
5. Осипов В. В., Платонов В. В., Уймин М. А., Подкин А. В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 4. С. 117.
6. Анциферова И. В., Макарова Е. Н. // Вестник ПНИПУ Машиностроение, материаловедение. 2013. Т. 15. № 4. С. 59.
7. Mousa N., Ghasemi N., Maddah H., Motlagh M. M. // J. Nanostruct Chem. 2014. Vol. 4. № 2. P. 99.
8. Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Цыганова М. А., Губайдуллина А. М., Вассерман Д. В., Наумкина Н. И. // Вестник Казанского Технологического Университета. 2009. № 2. С. 24.
9. Заводинский В. Г. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2011. Т. 17. № 2. С. 177.
10. Ferreira J. A. M., Pina Amaral M. A., Antunes F. V., Costa J. D. M. // Int. J. Refractory Metals & Hard Materials. 2009. Vol. 27. P. 1.
11. Сафронов А. А., Кузнецов В. Е., Васильева О. Б., Дудник Ю. Д., Ширяев В. Н. // ПТЭ. 2019. № 2. С. 58.
12. Сафронов А. А., Васильева О. Б., Дудник Ю. Д., Кузнецов В. Е., Ширяев В. Н. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 926.
13. Никонов А. В., Овчинников Р. В., Павлов А. В., Попов С. Д., Сафронов А. А., Суров А. В. // Известия ВУЗов. Физика. 2008. Т. 51. № 11–3. С. 25.
14. Dudnik Y. D., Safronov A. A., Kuznetsov V. E., Shiryayev V. N., Vasilieva O. B., Subbotin D. I., Popkov V. I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. P. 012127.
15. Safronov A. A., Kuznetsov V. E., Dudnik Yu. D.,

Plasma way to obtain ultrafine iron and aluminum oxides

A. A. Safronov, V. E. Kuznetsov, Yu. D. Dudnik, V. N. Shiryaev, and O. B. Vasilieva

Institute for Electrophysics and Electric Power of Russian Academy of Sciences
18 Dvortsovaya nab., St. Petersburg, 191186, Russia
E-mail: julia_dudnik-s@mail.ru

Received March 19, 2021

The paper deals with two plasma-chemical synthesis installations based on alternating current plasma torches with power up to 30 kW, which can be used for production of ultrafine (nanosized) oxide and carbide materials. Some results obtained during experimental studies on the production of ultrafine powders of metal oxides (iron and aluminum) are presented.

Keywords: AC plasma torch, ultrafine materials, oxides, iron, aluminum, tungsten, plasma chemical synthesis.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-00-71

REFERENCES

1. V. V. Ivanov, S. N. Shkerin, Al. A. Rempel', V. R. Hrustov, A. S. Lipilin, and A. V. Nikonov, Dokl. AN. **433** (2), 206 (2010).
2. H. Yagi, T. Yanagiteni, K. Takaichi, A. Ueda Ken-ichi, and A. Kaminskii, Opt. Mater. **29** (10), 1258 (2007).
3. B. Guo, A. Harvey, S. H. Risbud, and I. M. Kennedy, Phil. Mag. Lett. **86** (7), 457 (2006).
4. V. G. Il'ves, Yu. A. Kotov, and S. Yu. Sokovnin, *Proc. 9th Int. Conf. Modification of materials with particle beams and plasma flows*, (Tomsk, 2008) pp. 645–648.
5. V. V. Osipov, V. V. Platonov, M. A. Ujmin, and A. V. Podkin, Tech. Phys. **82** (4), 117 (2012).
6. I. V. Anciferova and E. N. Makarova, Vestnik PNIPU Mashinostroyeniye, materialovedeniye **15** (4), 59 (2013).
7. N. Mousa, N. Ghasemi, H. Maddah, and M. M. Motlagh, J. Nanostruct. Chem. **4** (2), 99 (2014).
8. E. V. Petrova, A. F. Dresvyannikov, M. A. Cyganova, A. M. Gubajdullina, D. V. Vasserman, and N. I. Naumkina, Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta, No. 2, 24 (2009).
9. V. G. Zavodinskij, Mekh. Komp. mater. i konstr. **17** (2), 177 (2011).
10. J. A. M. Ferreira, M. A. Pina Amaral, F. V. Antunes, and J. D. M. Costa, Int. J. Refractory Metals & Hard Materials **27**, 1 (2009).
11. A. A. Safronov, V. E. Kuznetsov, O. B. Vasilieva, Yu. D. Dudnik, and V. N. Shiryaev, Instr. and Exp. Tech. **62** (2), 193 (2019).
12. A. A. Safronov, O. B. Vasilieva, Yu. D. Dudnik, V. E. Kuznetsov, and V. N. Shiryaev, High Temp. **56** (6), 849 (2018).
13. A. V. Nikonov, R. V. Ovchinnikov, A. V. Pavlov, S. D. Popov, A. A. Safronov, and A. V. Surov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz. **51** (11-3), 25 (2008).
14. Y. D. Dudnik, A. A. Safronov, V. E. Kuznetsov, V. N. Shiryaev, O. B. Vasilieva, D. I. Subbotin, and V. I. Popkov, J. Phys.: Conf. Ser., 012127 (2019).
15. A. A. Safronov, V. E. Kuznetsov, Yu. D. Dudnik, V. N. Shiryaev, and O. B. Vasilieva, J. Phys.: Conf. Ser., 012066 (2019).