

ПРИМЕНЕНИЕ МОЩНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ТИПА ЭЛВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

*С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Куксанов, А.В. Лаврухин, Р.А. Салимов,
С.Н. Фадеев, В.В. Черепков, М.Е. Вейс*

**Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского Отделения Российской Академии Наук, Новосибирск;
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера
Сибирского Отделения Российской Академии Наук, Новосибирск
E-mail: kuksanov@inp.nsk.su; bard@itam.nsc.ru*

Получение и исследование свойств высокодисперсных порошков различных веществ является актуальным разделом современной науки и технологий. Особое внимание уделяется разработке высокопроизводительных способов производства нанопорошков. Исследовалась возможность получения нанодисперсных порошков широкого круга веществ испарением техногенных и природных исходных материалов на ускорителе электронов в атмосфере различных газов при атмосферном давлении, с последующим охлаждением высокотемпературного пара и улавливанием наночастиц в виде порошка.

Начиная с 1971 г. Институт ядерной физики СО РАН разрабатывает и производит ускорители электронов типа ЭЛВ для применения их в промышленных и исследовательских радиационно-технологических установках. Ускорители типа ЭЛВ построены с использованием унифицированных систем и узлов. Это позволяет с минимальными затратами адаптировать их под конкретные требования заказчика по основным параметрам, таким как диапазон энергий, мощность в пучке ускоренных электронов, длина выпускного окна и т.д. Конструктивные и схемные решения предусматривают длительную непрерывную и круглосуточную работу ускорителей в условиях промышленного производства. Отличительными качествами ускорителей ЭЛВ являются простота конструкции, удобство в эксплуатации и надежность в работе.

Институт предлагает серию ускорителей электронов типа ЭЛВ, которые перекрывают диапазон энергий от 0.2 до 2.5 МэВ, с током пучка ускоренных электронов до 100 мА и максимальной мощностью до 100 кВт. Также можем предложить ускоритель мощностью до 400 кВт при максимальном токе пучка 0.5 А в диапазоне энергий 0.6...1.0 МэВ. Ускорители типа ЭЛВ являются наиболее массовыми отечественными ускорителями. К настоящему времени поставлено как внутри страны, так и за рубежом, более 110 ускорителей, они работают от Германии на Западе до Малайзии и Японии на Востоке.

Ускоритель типа ЭЛВ с фольговым выпуском устроен следующим образом. Внутри котла, заполненного элегазом, расположены: первичная обмотка, высоковольтный выпрямитель с встроенной внутрь ускорительной трубкой, высоковольтный электрод и блок управления инжектором. Именно расположение ускорительной трубки внутри колонны высоковольтного выпрямителя делает ускорители ЭЛВ наиболее компактными среди машин своего класса. К днищу котла прикреплены элементы вакуумной системы с выпускным устройством. Электроны, эмитированные катодом, расположенным на

верхнем конце ускорительной трубки, на выходе из ускорительной трубки имеют полную энергию – eU_0 . Пройдя сквозь элементы вакуумной системы, они попадают в выпускное устройство, где с помощью электромагнитов развертки равномерно распределяются по фольге и выводятся в атмосферу. Облучаемый материал транспортируется под рамкой выпускного окна.

Ускорители ЭЛВ могут быть укомплектованы устройством для вывода в атмосферу сфокусированного электронного пучка. Плотность тока электронного пучка на выходе из этих устройств может достигать 10 А/см^2 , а плотность мощности – 10 МВт/см^2 . Пучок выводится через систему отверстий в диафрагмах. Отверстия в диафрагмах прожигаются самим пучком, их диаметр лежит в пределах 1...2 мм. Для этого пучок фокусируется двумя магнитными линзами. В кроссовере каждой из линз и расположены диафрагмы. Газ, натекающий сквозь отверстия в диафрагмах, эвакуируется вакуумными насосами. Максимальная величина выводимого тока пучка ограничивается пульсациями ускоряющего напряжения, которые приводят к увеличению отверстий в диафрагмах и допустимы на уровне 2...3%. Описываемым устройством для вывода сфокусированного электронного пучка могут быть укомплектованы практически все ускорители типа ЭЛВ. Схематически выпускное устройство показано на Рис. 1.

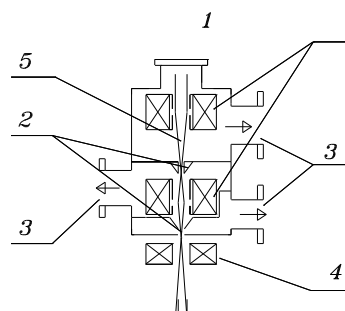


Рис. 1. Схематический чертеж выпускного устройства: 1 - магнитные линзы; 2 - диафрагмы; 3 - вакуумопроводы; 4 - магниты сканирования

Высокая концентрация мощности электронного пучка позволяет как испарять тугоплавкие вещества при атмосферных условиях, так и проводить синтез в высокотемпературной "газовой" фазе.

Преимуществами являются также высокий КПД процесса вследствие прямого преобразования электрической энергии в тепловую энергию в нагреваемом материале, темп нагрева выше 1000 град. в секунду и "химическая чистота" пучка электронов. Испарение исходного твердого вещества производится в реакторе, затем пар транспортируется из зоны нагрева, одновременно разбавляется и охлаждается воздухом (или другим несущим газом). Далее, в соответствующих элементах установки, конденсировавшиеся и отвердевшие наночастицы улавливаются и собираются в виде порошка. Были разработаны реакторы различных типов, в которых проводился синтез наночастиц в атмосфере воздуха, аргона, азота, гелия, ксенона. При неполном использовании мощности ускорителя (менее 50%) для нанопорошков некоторых веществ была достигнута производительность несколько килограммов в час.

В результате проведенных экспериментов были получены, в частности, нанодисперсные порошки оксидов. Диоксид кремния (SiO_2) голубовато-белого цвета получался при испарении высокочистого кварцита ($\alpha\text{-SiO}_2$, номер карточки из базы дифракционных данных 46-1045) или кварцевого песка (справочная температура испарения 3000 град. Цельсия) в атмосфере воздуха, максимально использованный расход которого достигал $900 \text{ м}^3/\text{ч}$. При мощности ускорителя 45 кВт скорость испарения достигала 6 кг/ч. В серии экспериментов были получены различные порошки. Общим для них было то, что получаемое вещество было рентгеноаморфным. Кроме того, эти порошки характеризовались высокой химической чистотой. Например, даже при использовании исходного материала с относительно высоким содержанием примесей, после сопоставления примесного состава для исходного сырья и полученных порошков оказывалось, что содержание примесей в порошках много ниже. Этот впервые обнаруженный факт говорит о том, что при электронно-лучевом испарении происходит разделение веществ и связывание примесей в расплаве, возможно, с образованием труднолетучих алюмосиликатов. В частности, содержание примесей Al, Fe и Ti в уловленном порошке в пересчете на оксиды составляло соответственно менее 0,020, 0,015 и 0,002% масс., в исходном же материале оно в разы превышало приведенные величины. В целом, содержание SiO_2 в порошке было более 99,9%, что удовлетворяет, например, существующему ГОСТу на продукты типа "Аэросил".

Измерения удельной поверхности по адсорбции азота показали, что в зависимости от режима получения она составляла величину от 20 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, откуда следует, что средний размер частиц в получаемых порошках составлял диапазон от 22 до 120 нм. При этом максимальный размер частиц в случае порошка с удельной поверхностью $116 \text{ м}^2/\text{г}$

был менее 80 нм, а минимальный – 6...8 нм. Последний факт подтверждается приведенным на Рис.2 результатом просвечивающей электронной микроскопии. Можно также видеть, что наночастицы образуют относительно крупные агломераты.

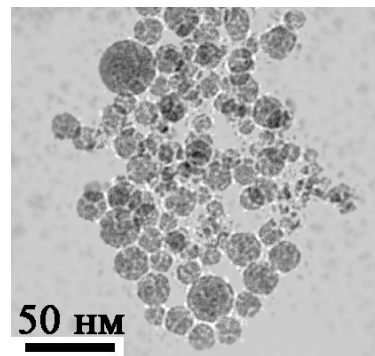


Рис.2. Данные электронной микроскопии для образца нанодисперсного диоксида кремния с удельной поверхностью $116 \text{ м}^2/\text{г}$

Нужно отметить, что получавшиеся порошки SiO_2 во всех случаях не изменяли величины удельной поверхности и оставались аморфными при длительном хранении на воздухе с неконтролируемой влажностью. Проведенные испытания показали, что полученные нанопорошки могут быть с успехом применены, по крайней мере, в некоторых областях, традиционных для использования высокодисперсных кремнеземов.

Аналогичные эксперименты, проведенные с испарением в воздухе оксида магния (MgO), позволили с достаточно высокой производительностью получить нанопорошки со средним размером частиц примерно 80 нанометров при минимальном их размере около 20 нанометров. В отличие от диоксида кремния частицы оксида магния имели кристаллическую структуру (периклаз, номер карточки 45-946) со "стандартными" параметрами кристаллической решетки. Кроме вышеупомянутых оксидов, были получены оксид алюминия (Al_2O_3), оксид кремния (SiO), закись меди (Cu_2O), оксиды молибдена. Они производились в существенно меньших количествах, в основном по причине использования малых мощностей, меньшего давления паров, чем у диоксида кремния, а также попутного характера получения оксида (например, при испарении металлов в смеси инертного газа и воздуха).

Исследования по получению нанопорошков металлов проводились преимущественно при их испарении в атмосфере аргона с давлением несколько выше атмосферного. Для определения границ применимости описываемого способа проводилось, в частности, испарение компактного тантала (Ta, температура испарения около 5500 град. Цельсия). При существенной производительности был получен черного цвета порошок, электропроводный, с кубической металлической фазой (номер карточки 4-7883) и орторомбической фазой Ta_2O_5 (номер карточки 25-922), с удельной поверхностью 7... $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Последний соответствует среднему размеру частиц примерно 50 нм, хотя по данным электрон-

ной микроскопии в нем имелись частицы, достигавшие размера 500 нанометров. В целом аналогичные результаты были получены для молибдена (Mo, температура испарения около 4800 град. Цельсия). Порошок имел сохранявшийся неограниченное время черный цвет с синеватым оттенком. Он также был нанодисперсным (Рис.3), причем мельчайшие частицы имели размер около 20 нм, хотя форма частиц различалась. Рентгенофазовый анализ показал, что этот порошок содержит, в основном, фазу чистого молибдена (42-1120) с примесями моноклинной (47-1320) и орторомбической (32-671) фаз MoO_3 , а также фазы MoO_2 (32-671), причем содержание примесей было менее 20%. Совместное рассмотрение этих данных с данными Рис.3 позволяет предположить, что частицы различной формы имеют различное соотношение фаз.

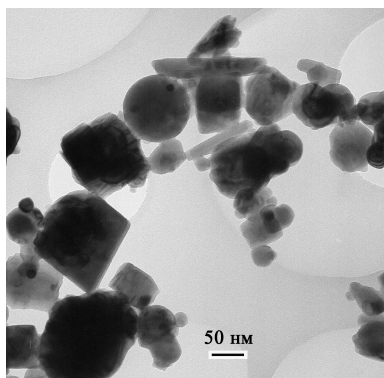


Рис.3. Образец нанодисперсного порошка молибдена (испарение в аргоне)

Никель (Ni, имеющий относительно низкую температуру испарения 2900 град. Цельсия) после испарения в аргоне быстро извлеченный из установки представлял собой серо-черный пушистый порошок. Однако объем порошка быстро уменьшился, а измерявшаяся через некоторые промежутки времени удельная поверхность составила сначала $3,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (средний размер частиц около 200 нм), а затем уменьшилась в два раза. Тем не менее, вещество частиц в пределах точности измерений представляло собой фазу чистого металлического никеля (4-850) с равновесной кристаллической решеткой.

При некоторых условиях испарения алюминия (Al) в азоте получался порошок алюминия с малым (~1 %масс.) содержанием нитрида алюминия. Против ожидания он, как и порошок никеля, не воспламенялся на воздухе, хотя известно, что тонкодисперсные порошки этих металлов пирофорны. Такое поведение было характерно для большинства полученных в аргоне, азоте и гелии порошков металлов, хотя в открытом пламени они сгорали с различной интенсивностью (за исключением серебра). Возможными причинами могут быть либо более равновесные условия по сравнению с электровзрывным методом, либо какие-то особенности образования частиц в присутствии потока электронов и гамма-излучения. В дополнение нужно отметить, что порошки тантала, никеля, алюминия и серебра, получен-

ные в атмосфере аргона, сохранялись электропроводными более или менее длительное время.

По крайней мере, для некоторых полученных веществ удалось показать, что наночастицы формировались в существенно неравновесных условиях, что проявлялось в их строении и свойствах. В частности, нанопорошок кремния, полученный испарением в аргоне, хотя и представлял собой фазу чистого Si (27-1402), но имел искаженную решетку с параметром ячейки $a=0,5437 \text{ нм}$ вместо $a=0,5430 \text{ нм}$. Впервые было обнаружено, что этот порошок обладал фотолюминесцентными свойствами – излучал в голубой области видимого спектра при облучении ультрафиолетом [4], что может иметь применение в электронике. Существенным дефектам и другим особенностям в наночастицах серебра, полученных испарением в аргоне, сопутствовала высокая активность порошка в каталитических приложениях [5].

Нанопорошок с содержанием гексагонального нитрида алюминия (25-1133) более 50 % масс. и удельной поверхностью $7 \text{ м}^2/\text{г}$ был получен при вариации условий испарения алюминия в азоте. В целом морфология частиц была довольно сложной. В порошке имелись относительно крупные частицы приблизительно сферической формы с размерами в несколько микрон, однако они имели развитую чешуйчатую структуру поверхности, на которой присутствовало большое количество частиц с размерами менее 100 нм. В то же время в порошке наблюдались необычные волокнисто-грибовидные структуры (Рис.4) с поперечным размером менее 200 нм. Порошок при контакте с водой выделял аммиак. В этом случае, по-видимому, имел место эффект, описанный в работе [6] для высокодисперсного нитрида алюминия, полученного методом электрического взрыва проволочки. Можно предположить, что и в описываемом случае наночастицы нитрида алюминия высокоактивны. Нитрид алюминия был испытан в керамических приложениях, причем оказалось, что в спеченных образцах достигалось почти полное преобразование металлической фазы алюминия в нитрид алюминия кубической (34-679, примерно 70%) и гексагональной (25-1133, примерно 20%) фаз.

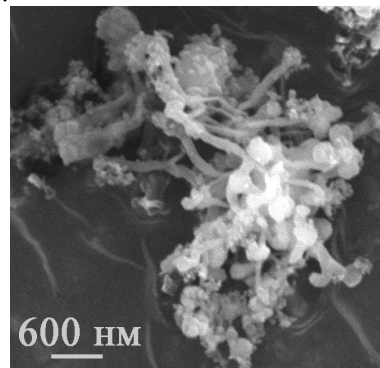


Рис.4. Волокнистые структуры в нитриде алюминия

Порошок нитрида титана с удельной поверхностью $28 \text{ м}^2/\text{г}$ был получен испарением нитрида титана в атмосфере азота. В результате получился чер-

ний порошок с синеватым оттенком. Он содержал чистую кубическую фазу нитрида титана (38-1420), соответствующей формы частицы хорошо видны на Рис.5 (центральная область). Однако в порошке присутствовало большое количество прямых волокон (указатель А на Рис.5) длиной до нескольких микрон с поперечным размером в диапазоне 100... 500 нм, которые, в свою очередь, были покрыты частицами с размерами менее 100 нм. Спрессованный в таблетки этот материал также был электропроводным.

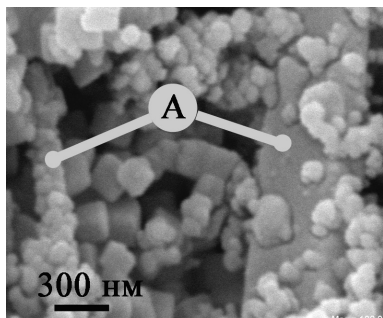


Рис.5. Волокна в нитриде титана

В результате проведенных исследований показано, что в процессе испарения различных исходных материалов (природного и техногенного происхождения) могут получаться нанодисперсные порошки высокой чистоты, которые проявляют необычные свойства и могут быть использованы в различных технологиях (электроники, катализа, керамики, для изменения реологии композитов и пр.). В частности, получены нанодисперсные порошки: оксидов – диоксида и оксида кремния (SiO_2 , SiO), оксида магния (MgO), оксида алюминия (Al_2O_3), закиси меди (Cu_2O); металлов – тантала (Ta), молибдена (Mo),

алюминия (Al), серебра (Ag) и некоторых других, в различных атмосферах; полупроводника – кремния (Si); нитридов – алюминия (AlN), титана (TiN); и других веществ. В разработанном процессе важно то, что основной компонент установки (промышленный ускоритель) способен создавать высокие температуры для испарения любых тугоплавких материалов. Процесс осуществляется при высоких значениях КПД и производительности (по оксидам может достигать десятков килограммов в час).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.D.F. Ramsey, R.G. Averyю. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation // *Journal of Materials Science*. 1974, v.9, p.1681-1688.
2. Kato M. Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1976, v.15, №5, p.757-760.
3. *Fine silica* Patent of Great Britain №1211703. 1970.
4. М.Д. Ефремов, В.А. Володин, Д.В. Марин и др. Видимая люминесценция нанопорошков кремния, созданных испарением кремния мощным электронным пучком // *Письма в ЖЭТФ*. 2004, т.80, в.8, с.619-622.
5. A.I. Korchagin, N.K. Kuksanov, A.V. Lavrukhin, et al. Production of silver nano-powders by electron beam evaporation // *Vacuum*. 2005, v.77, Issue 4, p.485-491.
6. А.П. Ильин, А.А. Громов. *Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии*. Томск: Изд-во «Томск. Ун-та». 2002, 154 с.

Статья поступила в редакцию 13.09.2007 г.

THE APPLICATION OF HIGH POWER ELV ACCELERATORS FOR PRODUCING OF NANOPOWDERS

S.P. Bardakhanov, A.I. Korchagin, N.K. Kuksanov, A.V. Lavrukhin, R.A. Salimov, S.N. Fadeev, V.V. Cherepkov, M.E. Veis

The generation of nanopowders and investigation of its properties is important problem of modern science and technologies. Special attention is focused on development of high rate methods of nanopowders production. In the paper there was investigated the possibilities of production of different nanopowders by electron beam evaporation of raw materials both artificial and natural under atmospheric pressure with various gases. The high temperature vapors were cooled and captured as nanopowders.

ЗАСТОСУВАННЯ ПОТУЖНИХ ПРИСКОРЮВАЧІВ ЕЛЕКТРОНІВ ТИПУ ЕЛВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОПОРОШКІВ

С.П. Бардаханов, А.І. Корчагін, Н.К. Куксанов, А.В. Лаврухін, Р.А. Салімов, С.Н. Фадеев, В.В. Черепков, М.Е. Вейс

Одержання і дослідження властивостей високодисперсних порошків різних речовин є актуальним розділом сучасної науки і технологій. Особлива увага приділяється розробці високопродуктивних способів виробництва нанопорошків. Досліджувалася можливість одержання нанодисперсних порошків широкого кола речовин випаром техногенних і природних вихідних матеріалів на прискорювачі електронів в атмосфері різних газів при атмосферному тиску, з наступним охолодженням високотемпературного пару і уловлюванням наночастинок у вигляді порошку.