

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
НАНОПОРОШКОВ – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОКЕРАМИК ТИПА $MgAl_2O_4$, ДОПИРОВАННЫХ FE ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВЫ AMg_2 И $Mg95$ СДВОЕННЫМИ
ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА
Воропай Е.С.¹, Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², Зажогин А.П.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al_2O_3 , оксидов железа, Al, MgO при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на гибридную мишень, состоящую из пластинок сплавов алюминия AMg_2 (Fe - 0,5 %) и магния $Mg95$, склеенных между собой. помещенных в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Показана возможность получения нанопорошков-прекурсоров для получения нанокерамик типа $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$. Размер наночастиц в порошке порядка 30-45 нм. Частицы слабо агломератированы.

Одно из актуальных на сегодняшний день применений нанопорошков – изготовление различных специальных видов керамик, включая оптические, которые могут быть как активными средами, так и другими элементами (модуляторы добротности и др.) для твердотельных лазеров [1, 2].

Перспективным материалом для активных элементов лазеров с длиной волны излучения 2–5 мкм является нанокерамика на основе магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$, допированная двухвалентными ионами железа Fe^{2+} . В диапазоне 0,23–5,3 мкм оптические потери нанокерамики шпинели $MgAl_2O_4$ не превышают значения 1 см^{-1} . Хорошим прекурсором для изготовления образцов нанокерамик являются нанопорошки, синтезированные в лазерном факеле [1, 2].

Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики, а с другой – создать лучшие условия для схлопывания пор. Пористость является решающей микроструктурной особенностью, определяющей оптические свойства материала. Каждая пора представляет вторую фазу с отличным от керамического материала значением показателя преломления. В материалах, размеры пор которых сопоставимы с длиной волны проходящего света, происходит максимальное рассеяние. Поэтому для получения прозрачной керамики необходимо свести пористость к минимуму (<1 %) и ограничить размеры пор наноразмерным диапазоном (<100 нм), при котором рассеяние проходящего света порами становится минимальным.

Проведенные многочисленные исследования [2, 3] показали, что распределение частиц по размерам должно быть по возможности узким, для того чтобы не происходило разной усадки вокруг разных частиц при их спекании. С другой стороны, монодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, приготовленные из частиц разного, но контролируемого размера, чтобы заполнить промежуточное пространство. Частицы желательны иметь однородные по форме. Она необходима для достижения более плотной упаковки. Частицы очень малого размера (менее 10 нм) неудобны для работы, в частности для прессования, и поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления прозрачной керамики лежит в пределах от 10 до 100 нм.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения прекурсоров для изготовления нанокерамики типа $MgAl_2O_4$ допированной ионами железа методом последовательной абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере гибридной мишени, состоящей из пластинок сплавов алюминия AMg_2 (Fe – 0,5 %) и магния $Mg95$, склеенных между собой. Образование кластеров $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$ происходит за счет реакции слипания различных субоксидов Al, оксидов Fe и Mg при их турбулентном перемешивании в лазерном факеле на выходе из микроканала. При конденсации ионы железа имеют возможность встраиваются в кристаллическую решётку шпинели вместо ионов Mg^{2+} и имеют валентность равную двум.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Mg, Fe, радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок из алюминиевого сплава типа AMg_2 (Fe~0,4 %) и магния $Mg95$ от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Толщина пластинок по 0,6 мм. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

На рис. 1а, в качестве примера, представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Al, Fe и Mg, ионов Al и полос AlO от количества импульсов. Энергия импульсов 53 мДж, межимпульсный интервал 10 мкс. Облучение проводили сериями из 150 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего было 64 точек, с шагом 0,45 мм. 8 строчек по 8 чек в строчке. Размер области облучения на мишени 4×4 мм. Мишень помещена в стеклянную кювету размером 40×20×30 мм, накрытой крышкой.

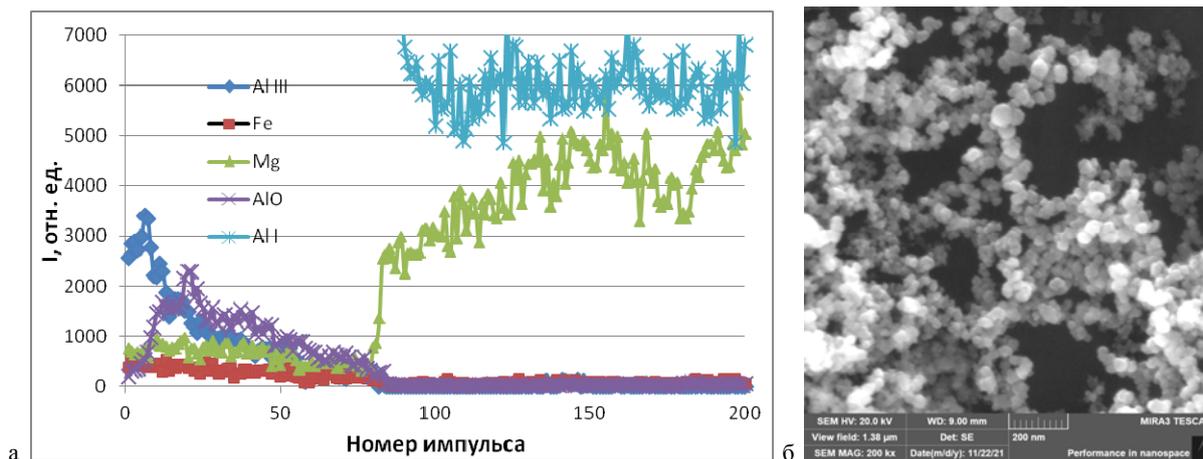


Рис. 1– а –Зависимость интенсивности линий ионов Al III (452,92 нм), атомов Mg I (518,47 нм) и Fe I (438,35 нм), полосы радикала AlO (484,21 нм), от количества импульсов; б – изображения наночастиц и агломератов из алюминия, оксидов алюминия, магния и железа

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела на дне стеклянной кюветы, использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. СЭМ изображение порошка представлено на рис. 1 б.

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности ионных линий Al и полос AlO от номера импульса может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризация подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. После пробивки пластинки из сплава AlMg2 в факел начинают поступать атомы и ионы магния совместно с атомами алюминия, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластики из сплав Mg95.

Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды алюминия разлагаются на простые ионы. Так для AlO температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К. То есть область лазерной плазмы где температура порядка 4400–5500 К будет наиболее оптимальной для образования субоксидов AlO, а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов алюминия с оксидами магния и с возду-

ХОМ на выходе из микросопла наночастица $MgAl_2O_4$. Для оксида магния $T_{\text{плав}}=2825\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{кип}}=3600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Зависимость изменения температуры от количества импульсов в области образования субоксидов AlO приведена на рис. 2а.

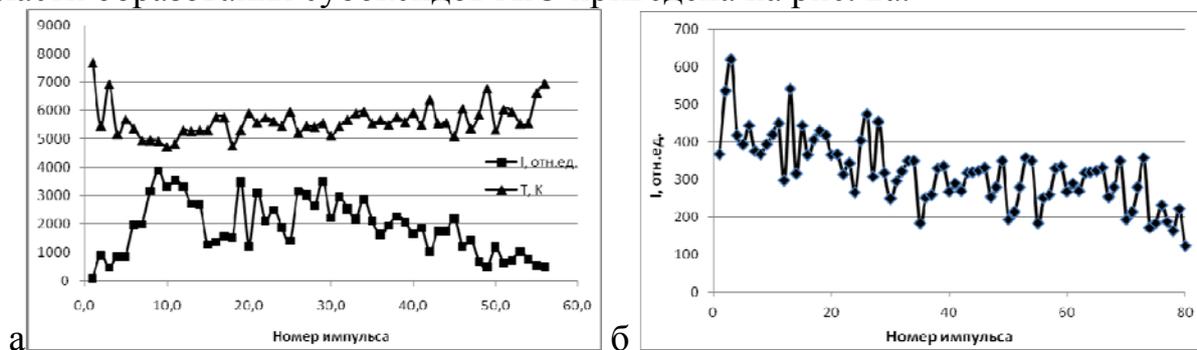


Рис. 2 – а – Зависимость интенсивности и температуры для AlO ; б – зависимости интенсивности линии $Fe\ I\ (438,2\text{ нм})$ от номера импульса

Аналогичный процесс, как и для радикалов AlO , можно предположить и для образования оксидов железа. Как видно из графиков, приведенных на рис. 2 б, интенсивность линии железа с увеличением глубины канала (15–20 имп.) повышается, а затем стабилизируется. Совместное наличие атомов и ионов алюминия, железа и кислорода при турбулентном перемешивании и резкое падение температуры в этой области повышает вероятность образования оксидов. Здесь следует отметить, что температура плавления наночастиц оксидов алюминия и оксида железа радиусом 25 нм примерно равны 1000 К, в то время как для MgO она почти равна температуре плавления макрочастиц 2726 и 2825 К, соответственно [4].

Размер первичных наночастиц в порошке преимущественно составляет 30–45 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму. Сферическая форма наночастиц, полученных в экстремальных условиях, указывает на то, что частицы при охлаждении определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счет Лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливается на поверхность частицы. Наличие небольшого количества наночастиц Al (размером 50–60 нм) в порошке позволяют значительно снизить температуру спекания и улучшить качество нанокерамики.

Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров и фракталов достаточно запутанна и порой противоречива. На ранней стадии коагуляции частиц, которая, как правило, протекает в газокинетическом режиме, большое внимание на структуру первичных кластеров оказывает ионизационное состояние среды. При этом экспериментальные данные показывают, что тенденция к образованию цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с высокой температурой, когда высока плотность заряженных частиц.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложке занимает достаточно большое время. Полное время осаждения образующейся пылевой плазмы составляло нескольких десятков минут.

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 150 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10\text{--}12$ мкс достигается максимальное увеличение концентрации смешанных нанопорошков алюмомагниевого шпинели легированной железом. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. Нанопорошки преимущественно имеют размер 30-45 нм. Из приведенных результатов видно, что подбирая количество импульсов можно варьировать количеством оксидов алюминия, железа, магния в прекурсорах для разработки методов изготовления нанокерамик $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ для различных применений.

Литература

1. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.С. Шитов. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть 1. Особенности получения. // Фотоника, Т. 67, № 7, (2017) 52-70.
2. В. В. Осипов, В. И. Соломонов, В. В. Платонов, Е. В. Тихонов, А. И. Медведев, А. В. Подкин, Синтез нанопорошков из $\text{Fe}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в лазерном факеле, Междунар. науч.-исслед. журн., выпуск 8 (74), (2018) 32–39.
3. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков. // Письма в ЖТФ, Т. 36, вып. 17 (2010) 96–103.
4. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. № 1. (2019) 38–42.

STUDIES OF THE PROCESSES OF SYNTHESIS OF PRECURSOR NANOPOWDERS FOR THE PRODUCTION OF MgAl_2O_4 -TYPE NANOCERAMICS DOPED WITH Fe WHEN EXPOSED TO AMg₂ AND Mg95 ALLOYS BY DOUBLE LASER PULSES IN AN AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

A study of the formation of mixed nanoparticles of Al_2O_3 , iron oxides, Al, MgO under the influence of twin laser pulses with an energy of 53 mJ and between a pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target consisting of aluminum alloy plates AMg₂ (Fe–0.5%) and magnesium Mg95 glued together. placed in a closed rectangular glass cuvette. The possibility of obtaining precursor nanopowders for the production of $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ type nanoceramics is shown. The size of nanoparticles in the powder is about 30-45 nm. The particles are weakly agglomerated.