

УДК 544.032.65

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

© 2020 г. Д. А. Кочев*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых”,
Владимир, Россия*

**E-mail: _b_@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

В работе представлена оценка эффективности использования комбинированного воздействия электрического дугового разряда и ультракоротких лазерных импульсов для синтеза наноразмерных порошковых материалов. Определена величина давления газа, соответствующая наибольшей проводимости лазерно-индуцированного плазменного канала. Установлена зависимость дисперсии полученных наночастиц от режима обработки.

DOI: 10.31857/S036767652003014X

Лазерный метод получения порошков является достаточно новым методом синтеза, что обусловлено относительно недавним появлением мощных источников лазерного излучения. Данный метод обладает такими преимуществами, как малая (в том числе и управляемая) дисперсия размеров частиц, высокая чистота получаемых порошков, высокая сферичность, возможность синтеза порошков из широкого круга материалов: металлы, диэлектрики, полупроводники, керамические материалы. Использование нанопорошков, синтезированных под действием лазерного излучения, позволяет частично исключить из цикла операции подготовки порошковых материалов. Полученные методом лазерного диспергирования нанопорошки широко используются для изготовления прозрачных керамических материалов, включая магнитоактивные керамики для активных элементов твердотельных лазеров [1–3], для создания топливных элементов на твердых растворах [4, 5]. Наночастицы используются в качестве медицинских маркеров, либо фотосенсибилизированных агентов для проведения фототерапии онкологических заболеваний [6]. Потребность в разработке метода, который обеспечит получение гранул порошков высокого качества вместе с большим выходом, является актуальной.

Метод лазерного синтеза порошковых материалов находит свое применение при необходимости изготовления мелких партий высокодисперсной продукции. Лазерный синтез нанопорошков предполагает использование как импульсных

[7–10], так и непрерывных систем [11–13]. Характерной производительностью для импульсных лазерных систем являются доли/единицы грамм в час, для непрерывных – единицы/десятки грамм в час, что обусловлено более высокой средней мощностью. Непрерывные лазерные системы, используемые для синтеза порошковых материалов, обладают значительно большей средней мощностью, следовательно, производительность операции диспергирования зависит от переданной материалу энергии. Порошки, получаемые в процессе лазерной абляции, слабо агломерированы, обычно состоят из двух резко отличающихся по размерам фракций. В работе [14] описан процесс получения оксидных нанопорошков с использованием импульсного CO₂ лазера. Средняя мощность составляла 600–800 Вт, частота следования импульсов лазерного излучения – 500 Гц с длительностью импульса 160 мкс. При такой конфигурации энергоемкость процесса была порядка 90 кДж/г, производительность операции составила 24 г/ч. В результате синтеза были получены основные фракции сферических гранул 2–40 нм – порядка 95%, 0.2–2 мкм – оставшаяся доля. Также наблюдали гранулы, не имеющие определенной формы, размером 1–100 мкм, образовавшиеся в результате раскрекивания стенок каверны. Согласно результатам, представленным в работах [15, 16], основная фракция – это наночастицы сферической формы, диаметром около 40 нм. В зависимости от условий обработки выход данной фракции составляет около 90%. Оставшаяся доля фракции

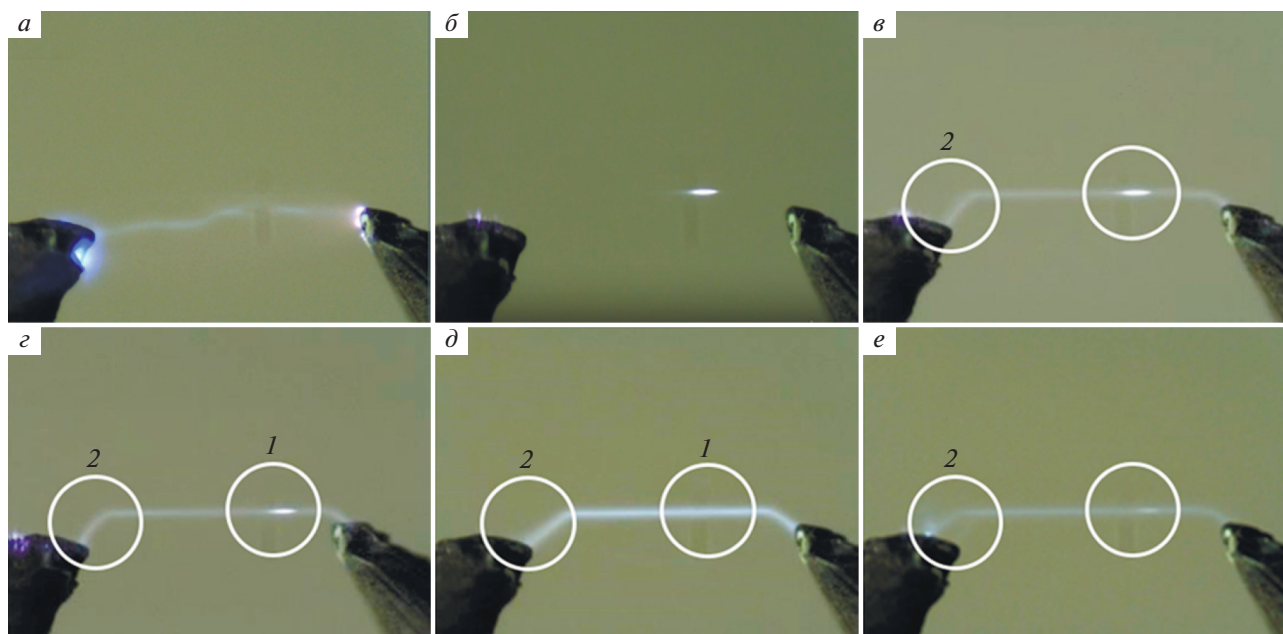


Рис. 1. Схема процесса комбинированной обработки.

образована как сферическими частицами размером от 0.2 до 2 мкм, так и частицами, имеющими случайную форму, представляющими собой осколки, застывшие брызги, агломераты. Большие частицы формируются в результате разбрызгивания жидкой фазы при воздействии реактивной струи лазерного эрозионного факела, поскольку состав этих частиц близок к составу диспергируемого материала. При этом материал обогащен компонентой с более высокой температурой кипения, тогда как в нанодисперсии наблюдается незначительное присутствие данной компоненты относительно абразивного материала.

В данной работе рассмотрен подход к повышению эффективности синтеза нанопорошков за счет комбинированного воздействия лазерного излучения и электрического дугового разряда. При распространении фемтосекундного лазерного излучения в различных средах образуются лазерно-индуцированные плазменные каналы в области каустики. Данное явление наблюдается при превышении критической мощности лазерного излучения и приводит к появлению нелинейных эффектов, вызывающих значительные изменения свойств среды. Лазерно-индуцированный плазменный канал представляет собой проводящий участок [17, 18], образующийся в результате взаимодействия лазерного излучения со средой, в которой распространяется лазерный луч. На рис. 1 показано распространение электрического дугового разряда по лазерно-индуцированному плазменному каналу между электродами при различных условиях его возбуждения на воздухе. Буквой “а” обозначено изображение рас-

пространения электрической дуги между электродами. Электрический разряд распространяется случайным образом в разрядном промежутке. Под обозначением “б” представлен снимок лазерно-индуцированного плазменного канала, образованного лазерными импульсами длительностью 280 фс (данный параметр неизменен для всех последующих экспериментов), с частотой следования – 10 кГц и энергией в импульсе – 150 мкДж, сфокусированными линзой с фокусным расстоянием 150 мм (фокусное расстояние также фиксировано). Показанный на снимке “в” лазерно-индуцированный канал был образован при энергии в импульсе – 150 мкДж; частота следования – 10 кГц. Область 1 обозначает лазерно-индуцированный плазменный канал, 2 – сток дуги на отрицательный электрод. При уменьшении энергии в импульсе до 100 мкДж, при той же частоте следования лазерных импульсов, интенсивность свечения лазерно-индуцированного плазменного канала несколько снижается, что представлено на рис. 1 (“г”, область 1). Сток разряда на отрицательный электрод – область 2, практически не отличается от стока, представленного на изображении “в”. Форма дугового разряда и область его распространения не нарушаются. На изображении “д” зафиксировано отсутствие выраженного свечения лазерно-индуцированного плазменного канала, отмеченного на области 1. Распространение электрического дугового разряда осуществляется в области каустики лазерного пучка при энергии в импульсе – 100 мкДж, частоте следования импульсов – 1 кГц. При увеличении энергии в импульсе до 150 мкДж и сохранении

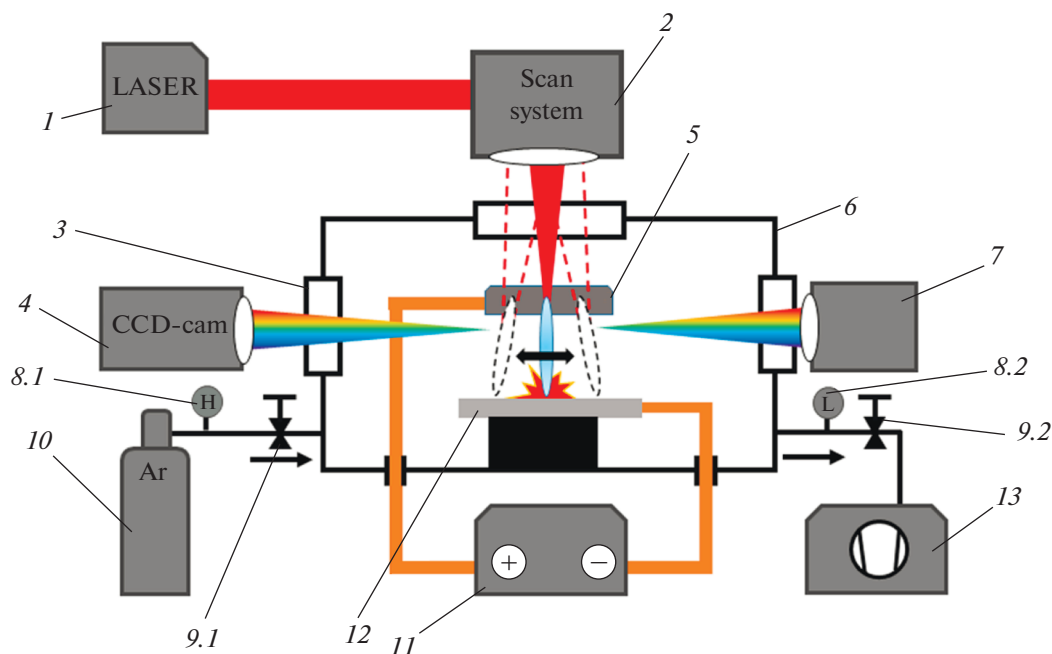


Рис. 2. Схема проведения измерений спектров лазерно-индуцированного плазменного канала, образованного ультракороткими лазерными импульсами в среде аргона при различном давлении.

частоты 1 кГц, в области 1 регистрируется образование лазерно-индуцированного плазменного канала (см. изображение “e”). Таким образом, с помощью лазерно-индуцированного плазменного канала возможна эффективная локализация электрического дугового разряда в пространстве в широком диапазоне режимов работы лазерной системы.

В работах [19, 20] лазерно-индуцированные плазменные каналы были использованы для увеличения эффективности синтеза наночастиц при абляции за счет комбинированного воздействия лазерного излучения и электрического дугового разряда. Важным параметром является межэлектродный промежуток. При близком расположении электродов наблюдается сток дуги по образующимся в результате лазерной абляции частицам. Сток дуги по “пылевому каркасу” [21] приводит к значительному росту области воздействия и, как следствие, к большой дисперсии размеров частиц. Характерное расстояние выброса продуктов лазерной абляции оксидного керамического материала при обработке лазерной системой, использованной в [21], составляет 5–10 мм. Исключить сток дуги по аблированным наночастицам возможно путем увеличения расстояния между электродами до значений не менее 15–25 мм при напряжении 15 кВ, путем удаления продуктов абляции до распространения дугового разряда. Наличие свободных носителей заряда на пути распространения лазерного излучения как до лазерно-индуцированного плазменного канала, так и

после него в широком диапазоне энергий возбуждающего лазерного излучения, обеспечивает уверенную локализацию электрического дугового разряда, что представлено на рис. 1 “e”.

Увеличение разрядного промежутка путем увеличения протяженности лазерно-индуцированного плазменного канала позволяет увеличить общий разрядный промежуток. Для этого необходимо определить оптимальные условия распространения электрической дуги и обеспечить наилучшую проводимость σ лазерно-индуцированного плазменного канала. В качестве изменяемого условия планируется использовать величину давления газа в рабочем сосуде. Для расчета проводимости лазерно-индуцированного плазменного канала необходимо знать температуру и концентрацию электронов. На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки для измерения спектров лазерно-индуцированного плазменного канала и проведения комбинированной обработки. Используется источник фемтосекундного лазерного излучения 1 с длиной волны 1030 нм с длительностью импульсов – 280 фс, максимальной энергией в импульсе – 150 мкДж, длиной волны 1030 нм. Сканирование лазерным лучом вдоль электрода 5 осуществляли посредством гальваносканера 2. В качестве рабочего газа в камере использовали высокочистый аргон 10. Объем рабочей камеры 6 перед заполнением откачивали вакуумным насосом 13. Спектр лазерно-индуцированного плазменного канала регистрировали спектрометром 7. Величину высокого давления контролировали

при помощи датчика 8.1 и регулировали вентилем 9.1. Давление поддерживали в диапазоне 1–24 бар. Давление разрядки контролировали датчиком 8.2 и регулировали вентилем 9.2. Импульс высокого напряжения формировали генератором 11 (напряжение изменялось в диапазоне от 15 до 30 кВ). Энергия в импульсе электрической дуги составляла 0.05–0.1 Дж. Сток дуги проходил от первичного электрода 5 к электроду с установленным образцом 12. Процесс детектировали ССД камерой 4.

Температуру электронов определяли по методу оценки относительной интенсивности спектральных линий [22, 23] с использованием соотношения:

$$T_e = \frac{-\Delta E}{k \left(\ln \frac{I_2}{I_1} - \ln \left(\frac{g_2 f_2 (\lambda_1)^3}{g_1 f_1 (\lambda_2)} \right) \right)}, \quad (1)$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$ – разность энергий верхних уровней двух спектральных линий, $k = 8.6 \cdot 10^{-5}$ эВ · град⁻¹ – постоянная Больцмана, I_1, I_2 – относительные интенсивности, g_1, g_2 – статистические веса нижних уровней, f_1, f_2 – силы осцилляторов, λ_1, λ_2 – длины волн соответствующих спектральных линий.

Использование данной формулы для вычисления электронной температуры сопряжено с рядом ограничений. Во-первых, заселенность уровней должна удовлетворять распределению Больцмана (условие локального термодинамического равновесия). Во-вторых, необходимо, чтобы соблюдалось соотношение $\Delta E \leq kT$. В-третьих, плазма должна быть оптически тонкой (свободный пробег фотона относительно реабсорбции много больше характерных размеров плазменного объема), что накладывает определенные ограничения на давление. Для оптически тонкой плазмы должно выполняться условие $\mathcal{H}_\lambda \ell \ll 1$, где \mathcal{H}_λ – коэффициент поглощения на длине волны λ ; ℓ – толщина участка плазменного объема, через который проходит лазерное излучение. Эффективность поглощения определяется силой осциллятора и количеством атомов, находящихся в нижнем состоянии, поэтому искажения более вероятны для сильных линий.

Время установления локального термодинамического равновесия можно оценить с помощью характерного времени теплообмена электронов с тяжелыми частицами [24].

$$\tau_{ea} \approx (\delta v_{ea})^{-1}, \quad (2)$$

где v_{ea} – частота столкновений электронов с атомами, $\delta = \frac{2m_e}{m_g}$.

Частоту столкновений v_{ea} можно представить в общем виде как [25]:

$$v_{ea} = n_a \langle v_e \rangle S_{ea}, \quad (3)$$

где n_a – концентрация атомов аргона (зависит от давления газа в сосуде), $\langle v_e \rangle$ – средняя скорость электронов, S_{ea} – эффективное сечение столкновений. Как показывают соответствующие оценки, если τ_{ea} составляет доли микросекунд, а межимпульсный промежуток – 100 мкс, то через промежуток времени порядка 1 мкс устанавливается локальное термодинамическое равновесие. Промежуток времени от одного импульса до другого можно условно разделить на 3 части: оптический импульс возбуждения, релаксация от неравновесного состояния к практически равновесному, сравнительно медленные изменения n_e и T_e к параметрам перед импульсом возбуждения, аналогично процессам в импульсно-периодических лазерах на парах металлов [26, 27]. Аналогичные результаты получены в работе [28], где лазерно-индуцированный плазменный канал охлаждается (в течении доли мкс после оптического пробоя), а затем его температура удерживается на уровне $10^4 - 7 \cdot 10^3$ К в течении десятков микросекунд.

Концентрацию электронов n_e в лазерно-индуцированном плазменном канале можно определить, используя уравнение Саха [27]:

$$n_e^2 = n_a \cdot 3 \cdot 10^{21} \cdot \frac{g_e \cdot g_i}{g_a} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{U_i}{T}\right), \quad (4)$$

где n_a – концентрация атомов, g_e, g_i, g_a – статистические веса электрона, иона и атома, T – температура и U_i – энергия ионизации, измеряемые в эВ.

Проводимость плазмы σ согласно [29] рассчитывали как

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m v_{ea}}, \quad (5)$$

Величина проводимости лежит в пределах от долей до единиц Ом⁻¹ · м⁻¹.

На рис. 3 представлена зависимость электронной температуры (слева) и проводимости лазерно-индуцированного плазменного канала аргона (справа) от давления. С точки зрения условий максимального значения электропроводимости лазерно-индуцированного плазменного канала и распространения по нему электрического дугового разряда оптимальным является значение 0.44–0.47 Ом⁻¹ · м⁻¹ при диапазоне давлений 6–10 бар.

Эксперименты по диспергированию материалов с использованием комбинированной обработки проводили на установке, изображенной на рис. 2. В качестве обрабатываемого образца использовали таблетку из прессованной оксидной керамики. Обработку проводили в среде аргона

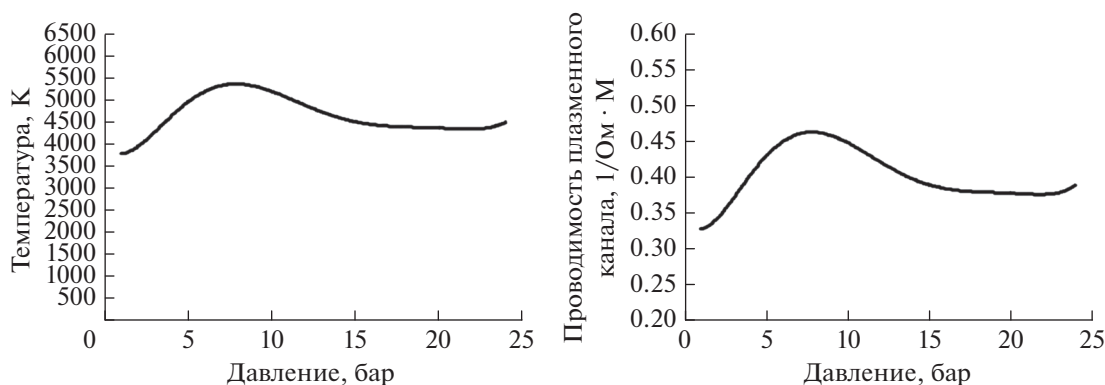


Рис. 3. Зависимость электронной температуры и проводимости лазерно-индуцированного плазменного канала аргона от давления.

при давлении 8 бар. При обработке поверхности образца лазерным излучением энергоёмкость процесса получения нанопорошков составила порядка 16 кДж/г. Производительность операции – 0.25 г в час при энергии в импульсе – 150 мкДж и частоте следования импульсов – 10 кГц. Средняя мощность лазерного излучения составляла 1.5 Вт. При таких условиях были получены частицы сферической формы с основной фракцией размером 10–40 нм, причем образование устойчивых агломератов не выявлено.

При использовании метода комбинированного воздействия при диспергировании образца оксидной керамики наблюдали значительные изменения производительности. При отсутствии дугового разряда между электродами происходит эффективный вынос расплавленного материала из области распространения лазерного эрозионного факела за счет образования электростатического поля. Выявлено значительное увеличение гранул основной фракции – около 95% в диапазоне размеров 10–30 нм. Энергоёмкость составила 8.5 кДж/г, а производительность около 1 г в час. Обработка диэлектрических образцов при образовании электрической дуги не приводит к повышению эффективности абляции. При сильном разогреве образца наблюдается распространение дуги неконтролируемым образом. Локализации дугового разряда в области воздействия (на поверхности образца) добиться не удается. Гранулы представляют собой частицы сферической формы с большой дисперсией размеров. Таким образом, использование дугового разряда при получении нанопорошков непроводящих материалов нивелирует эффект, достигаемый за счет лазерного воздействия. Дисперсия получаемых гранул характерна для технологий газопламенного распыления.

Полученные микро- и наночастицы анализировали с помощью растрового электронного мик-

роскопа Tescan MIRA3. Представленные на рис. 4 изображения позволяют охарактеризовать поверхность крупных частиц (порядка сотен нанометров). Для проведения анализа нанопорошок наносили на поверхность углеродного скотча (снимки с масштабом 500 нм и 5 мкм). Изображения с масштабом 100 нм получены с использованием детектора прошедших электронов в режиме просвечивающей сканирующей микроскопии. Дисперсию наночастиц исследовали с помощью анализатора размеров частиц Horiba LB550. Аблированные частицы помещали в кювету с раствором дистиллированной воды и этилового спирта. Применение спирта обусловлено необходимостью снижения поверхностного натяжения воды и улучшения смешиваемости частиц. Порошковые материалы представляли собой слабо агломерированные хлопья на поверхности используемой жидкости. Разрушение агломерированных структур и равномерное распределение частиц в среде достигалось за счет ультразвуковой обработки. Гистограммы распределения частиц представлены на рис. 4. Различия дисперсии гранул от режима обработки можно объяснить длительностью теплового воздействия на продукты абляции. При лазерной абляционной обработке частицы, выброшенные в пространство сосуда, могут повторно испытывать воздействие лазерного излучения и лазерно-индуцированного плазменного факела, что приводит к их сплавлению между собой (рис. 4, изображение “а”). Применение электростатического поля позволяет удалить частицы из области распространения лазерного излучения до прихода следующего импульса, что также способствует уменьшению лазерного эрозионного факела (рис. 4, изображение “б”). При обработке материала совместно с электрической дугой, частицы, выброшенные в результате абляции, зачастую служат проводником для стока дуги, одновремен-

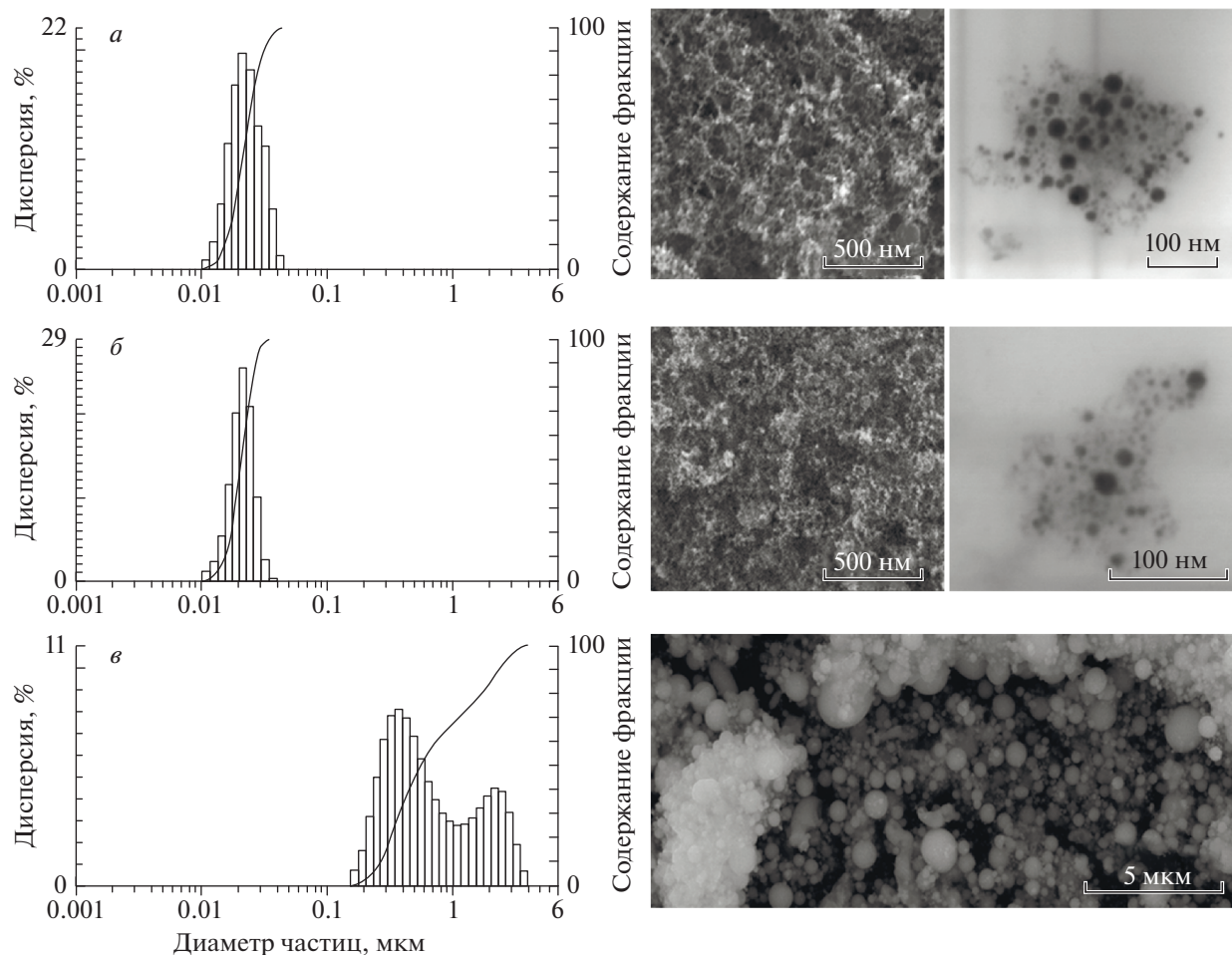


Рис. 4. Гистограмма распределения наночастиц оксидной керамики по размерам, РЭМ изображения полученных наночастиц: *а* – при лазерной абляции, *б* – при комбинированном воздействии лазерного излучения и электростатического поля, *в* – при комбинированном воздействии лазерного излучения и дугового разряда.

но увеличивается интенсивность свечения как лазерно-индуцированного плазменного факела, так и электрического дугового разряда (см. рис. 4, изображение “*в*”).

В результате проведенного исследования установлено, что эффективному диспергированию диэлектрического материала способствует наличие электростатического поля. Это позволяет снизить энергоемкость процесса и повысить производительность операции. Обработка в электростатическом поле позволяет устранить аблированные материалы из области распространения лазерного излучения, исключая рассеяние лазерного излучения на продуктах абляции и подпитку лазерно-индуцированного плазменного факела. При обработке материала совместно с электрическим дуговым разрядом наблюдается разогрев образца, а распространение дуги по продуктам абляции препятствует ее локализации в лазерно-индуцированном плазменном канале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K. et al.* // *Ceram. Soc.* 1995. V. 78. № 4. P. 1033.
2. *Yagi H., Yanagiteni T., Takaichi K. et al.* // *Opt. Mat.* 2007. V. 29. № 10. P. 1258.
3. *Осипов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н. и др.* // *Фотоника.* 2018. Т. 12. № 3(71). С. 318.
4. *Minh N.Q., Takahashi T.* *Science and technology of ceramic.* Amsterdam: Elsevier, 1995. 366 p.
5. *Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А. и др.* // *ДАН.* 2010. Т. 433. № 2. С. 206.
6. *Alykova A.F., Karpov N.V., Oleshenko V.A. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1189. № 1. Art. № 012035.
7. *Eliezer S., Eliaz N., Grossman E. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. № 14. Art. № 144119.
8. *Sylvestre J.-P., Kabashin A.V., Sacher E. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2005. V. 80. № 4. P. 753.
9. *Reinholdt A., Detemple R., Stepanov A.L. et al.* // *Appl. Phys. B.* 2003. V. 77. P. 681.
10. *Jonston G.P., Muenchausen R., Smith D.M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. № 12. P. 3293.

11. *Снытников В.Н., Снытников В.Н., Дубов Д.А. и др.* // Прикл. мех. и техн. физ. 2007. Т. 48. № 2. С. 172.
12. *Muller E., Oestreich Ch., Popp U. et al.* // Proc. 4-th Eur. Ceram. Soc. Conf. V. 1. (Riccione, 1995). P. 219.
13. *Popp U., Herbig R., Michel G. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 1153.
14. *Багаев С.Н., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др.* // Квант. электрон. 2008. Т. 38. № 9. С. 840; *Bagaev S.N., Vatinik S.M., Vedin I.A. et al.* // Quant. Electron. 2008. V. 38. № 9. P. 840.
15. *Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 11. С. 76.
16. *Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G. et al.* // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 116.
17. *Lyubimov V.V., Kozyr D.V., Gnedina I.V.* // News Tulgu. Techn. Sci. 2015. V. 10. P. 68.
18. *Kozyr D.V.* // News Tulgu. Techn. Sci. 2013. V. 11. P. 141.
19. *Ivashchenko A.V., Kochuev D.A., Chkalov R.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1164. Art. № 012021.
20. *Ivashchenko A., Kochuev D., Chkalov R.* // Mat. Today. Proc. 2019. V. 11. P. 465.
21. *Kukushkin A.B., Rantsev-Kartinov V.A.* // Curr. Trends Int. Fusion Res. Rev. Assessm. 1999. P. 121.
22. *Подгорный И.М.* Лекции по диагностике плазмы. М.: Атомиздат, 1968.
23. *Лукьянов С.Ю.* Горячая плазма и управляемый ядерный синтез. М.: Наука, 1975.
24. *Дьячков Л.Г., Кобзев Г.А.* // ЖТФ. 1978. Т. 48. № 11. С. 2343.
25. *Козлов А.Н., Коновалов В.С.* // Препринт ИПМ РАН. 2017. № 100. С. 32.
26. *Батенин В.М., Бучанов В.В., Казарян М.А. и др.* Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов. М.: Науч. кн. 1998.
27. *Батенин В.М., Галкин А.Ф., Климовский И.И.* // Теплофиз. выс. темп. 1982. Т. 20. № 5. С. 806.
28. *Коробкин В.В., Марин М.Ю., Пильский В.И. и др.* Физические свойства и закономерности развития сплошных протяженных лазерных искр. М.: Препр. ИВТАН, 1985.
29. *Райзер Ю.П.* Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980.