

PACSnumbers: 06.60.Vz, 61.46.-w, 81.05.-f, 81.07.Wx, 81.15.-z, 81.16.-c, 81.20.-n, 81.40.-z

Индукционно-термический метод получения микро- и наночастиц

А. И. Кузьмичёв, Л. Ю. Цибульский, С. А. Майкут, И. М. Дрозд

*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

Представлен обзор применения устройств индукционного нагрева в технологии микро- и нанодисперсных материалов. Технология в основном основана на процессах индукционного испарения в газовой среде и индукционного расплавления исходного материала, а также на электромагнитном удержании расплава. Индукционный нагрев является достаточно универсальным и перспективным методом; он позволяет создавать сильно неравновесные условия в рабочей камере и может применяться как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве.

Представлено огляд застосування пристроїв індукційного нагріву в технології мікро- і нанодисперсних матеріалів. Технологія в основному ґрунтується на процесах індукційного випаровування в газовому середовищі й індукційного розтоплення вихідного матеріалу, а також на електромагнетному утриманні розтопу. Індукційний нагрів є достатньо універсальною і перспективною методою; він уможливорює створювати сильно нерівноважні умови в робочій камері і може застосовуватися як у лабораторній практиці, так і в промисловому виробництві.

A review of induction-heating facilities' application to micro- and nano-dispersed material technology is presented. The technology is mainly based on the processes of induction evaporation in a gas environment and induction melting of a source material as well as on electromagnetic confinement of a melt. The induction heating is a universal and perspective method. It allows to create the strongly nonequilibrium conditions in the processing chamber and can be used in both laboratory practice and industrial production.

Ключевые слова: индукционный нагрев, индукционное испарение, покрытие порошка, микрочастицы, наночастицы, испарение в газе.

Ключові слова: індукційний нагрів, індукційне випаровування, покриття порошку, мікрочастинки, наночастинки, випаровування в газі.

Keywords: induction heating, induction evaporation, coating on powders, microparticles, nanoparticles, vaporization in gas.

(Получено 1 декабря 2016 г.; после доработки — 26 декабря 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологиям получения и обработки дисперсных (порошковых) материалов с частицами микронного и нанометрового размера уделяется большое внимание [1–3]. Такие материалы необходимы как для научных целей, так и для многих областей техники: в первую очередь для машино- и приборостроения, электроники, информатики, вакуумной техники, энергетики и катализа. Поскольку требования к материалам всё время повышаются, приходится постоянно совершенствовать существующие технологии и создавать новые. В этом плане большие возможности имеет электротермия, включая индукционный нагрев [4], который является достаточно универсальным технологическим методом и применим для получения и обработки дисперсных материалов во всем указанном диапазоне размеров. Цель данной статьи — представить обзор научно-технических решений, иллюстрирующих потенциал технологии индукционного нагрева в этой области. В литературе подобный обзор ранее не публиковался, имеются только описания отдельных индукционных установок. При рассмотрении будем ограничиваться физическими методами, близкими к методам PVD, с исходным материалом в виде твёрдого вещества.

2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ И ЕГО ВОЗМОЖНОСТЯХ

Этот вид нагрева основан на индукции в веществе переменным магнитным полем электрического тока (тока Фуко) [5]. Устройство, генерирующее магнитное поле и ток Фуко, называется индуктором. Величина и направление тока определяются законом электромагнитной индукции. Индуктированный ток, проходя через вещество, нагревает его, как при обычном джоулевом или омическом нагреве. Очевидно, что необходимо наличие проводимости у нагреваемого вещества, которое при этом может находиться в различных агрегатных состояниях — в виде твёрдого тела, жидкости и плазмы. Если вещество помещено в контейнер или тигель из проводящего материала, нагреваемое вещество может быть непроводящим; в этом случае током Фуко разогрева-

ется тигель.

Особенностью электромагнитной индукции является зависимость распределения тепловых источников в нагреваемом веществе от частоты изменения магнитного поля, которая определяет глубину проникновения электромагнитного поля в проводящую среду (скин-эффект). Нагрев происходит в приповерхностном слое (скин-слое), толщина которого соответствует глубине проникновения поля. Повышение частоты приводит к уменьшению толщины скин-слоя и увеличению его электрического сопротивления. Для индукционного нагрева используются частоты в диапазоне от 50 Гц до 1 МГц. Чем больше объём и масса нагреваемого вещества, тем ниже рабочая частота. Мощность генератора может достигать сотен киловатт, а масса нагреваемого вещества — сотен килограмм. Индуктор выполняется в виде одно- или многovitковой катушки из медной трубки, охлаждаемой изнутри водой. Индуктор охватывает тигель, в котором находится нагреваемое вещество, и они вместе представляют трансформатор без сердечника с короткозамкнутой одновитковой вторичной обмоткой. Поскольку индукционный нагрев основан на бесконтактном подводе энергии к веществу посредством электромагнитного поля, он имеет следующие достоинства:

- возможен нагрев в широком диапазоне температур; максимальная температура ограничивается в основном материалом тигля и его взаимодействием с нагреваемым веществом;
- можно размещать в вакууме как индуктор, так и нагреваемый объект;
- индуктор может находиться вне рабочей камеры и обеспечивать нагрев через диэлектрическую оболочку, а также через непроводящую среду в виде газа, жидкости или твёрдого вещества;
- индуктор может работать при относительно низких напряжениях, что исключает электрический разряд вокруг индуктора при его помещении в газовую среду в широком диапазоне давлений (от вакуума до атмосферного);
- не представляет большой проблемы экранировка индуктора для предотвращения зажигания газового разряда при размещении индуктора в газе, когда напряжение на нём относительно велико; при этом переменное магнитное поле может без проблем выходить за пределы экранирующей оболочки;
- последние две особенности индукционного нагрева позволяют без особых проблем нагревать и испарять вещество не только в вакууме, но и в газовой среде;
- индуктор может находиться при низкой температуре; его можно размещать даже в среде с очень низкой температурой, например, в жидком азоте; холодный индуктор хорошо экранирует окружающее пространство от теплового излучения нагрева-

емого объекта и позволяет создавать большие градиенты температуры в газе вокруг нагреваемого объекта;

— можно реализовать при определённой конфигурации магнитного поля эффект левитации и поддерживать твёрдый или жидкий металл во взвешенном состоянии;

— можно вытягивать столб жидкого металла массой до 50 кг из относительно холодного тигля, так что столб будет находиться в полувзвешенном состоянии; при этом интенсивному нагреву подвергается только верхняя часть столба.

Промышленностью выпускаются генераторы для индукционного нагрева в широком диапазоне частот и мощностей. Эти генераторы используют электровакуумные генераторные лампы, полупроводниковые приборы и газоразрядные импульсные коммутрующие приборы.

Ниже рассмотрены основные технологии микро- и нанодисперсных материалов с использованием индукционного нагрева.

3. ТЕРМОВАКУУМНОЕ ИНДУКЦИОННОЕ ИСПАРЕНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ НА ПОРОШКИ

При производстве дисперсных материалов часто требуется нанести на готовый порошок какое-либо покрытие, которое модифицирует его электрические и оптические характеристики (например, улучшает поглощательную и излучательную способность),

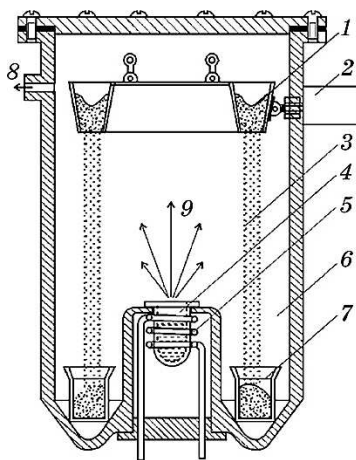


Рис. 1. Аппарат для осаждения покрытий на порошковом материале: 1 — бункер с необработанным порошком; 2 — вибратор; 3 — поток порошкового материала; 4 — тигель с испаряемым материалом; 5 — индуктор; 6 — рабочая камера; 7 — бункер с обработанным порошком; 8 — откачка; 9 — паровой поток.¹

придаёт ему новые химические (в частности, каталитические) свойства, повышает способность к геттерированию и сорбции. В технологии получения тонеров, чернил, лаков и красок часто требуется изменять цвет порошка путём осаждения на него цветного покрытия. Покрытие также наносится на абразивный порошок для усиления его механических характеристик.

Наиболее простой способ нанесения покрытия основан на испарении в вакууме (рис. 1 [6]). Ток, индуктированный в теле тигля, разогревает его до температуры испарения материала покрытия, который заранее помещают в тигель. Преимущества индукционного нагрева здесь проявляется в возможности работы испарителя в плохих вакуумных условиях, которые возникают из-за того, что порошки сильно газят. С другой стороны, наличие газа в рабочей камере способствует рассеянию паровых частиц и запылению всей поверхности частиц порошка; поэтому в камеру могут добавлять рабочий газ: либо инертный, либо реакционный (последний — в случае осаждения покрытия сложного состава, например, из оксидированного металла).

Другой вариант выполнения индукционного испарителя представлен на рис. 2 [7]. Здесь на порошок, движущийся во время запыления по слегка наклонённой поверхности, направляется

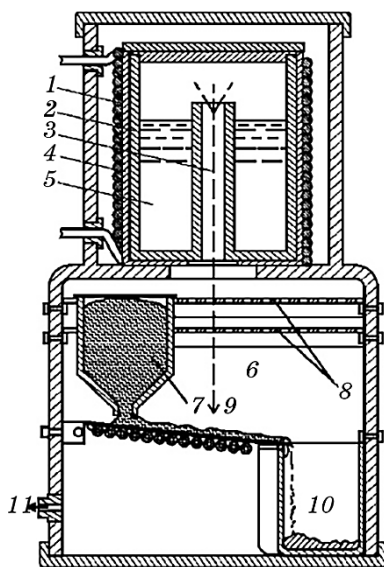


Рис. 2. Аппарат для осаждения покрытий на порошок: 1 — индуктор; 2 — тигель; 3 — паропровод; 4 — тепловая изоляция; 5 — расплавленный материал; 6 — камера осаждения покрытия; 7 — бункер с необработанным порошком; 8 — коллиматор для частиц пара; 9 — паровая струя; 10 — бункер с обработанным порошком; 11 — откачка.²

сверху поток пара осаждаемого вещества.

Вверху расположен тигель 2, заполненный испаряемым материалом 5. Тигель предпочтительно изготавливать из проводящего материала (графита, молибдена или тантала). Разогрев осуществляется индуктором 1 на частоте 15 кГц. Тигель окружён слоем тепловой изоляции 4 из оксида алюминия.

Внутри тигля расположен паропровод 3, соединяющий полость тигля над расплавленным металлом с нижней камерой осаждения 6. В камере расположены бункер с необработанным порошком 7, наклонный столик, по которому порошок сыпается в бункер 10 с обработанным порошком, а также пластины коллиматора 8 с отверстиями. Труба паропровода 3 совместно с коллиматором 8 формирует направленную вниз на столик паровую струю 9. Так как температура стенок паропровода 3 равна температуре испарения жидкого металла 5, последний не конденсируется на стенках и не образует капли. Данный аппарат применяется для осаждения покрытий из относительно легкоплавких металлов и, в частности, для капсулирования частиц ракетного топлива.

4. МЕТОД ИСПАРЕНИЯ-КОНДЕНСАЦИИ (МЕТОД ИНДУКЦИОННОГО «ГАЗОВОГО ИСПАРЕНИЯ») ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сущность метода заключается в испарении материала в газовой среде с последующим объединением испарённых частиц в более крупные аэрозольные частицы, кластеры и наночастицы непосредственно в объёме над поверхностью испарения. Затем частицы оседают на стенках (коллекторе) технологической камеры. Таким образом, в этом методе превалирует объёмная конденсация паровых частиц над поверхностной. Значительная роль газовой среды отражается в названии метода — «газовое испарение» [8]. Обычно процесс проводят в камере, заполненной инертным газом (гелием или аргоном) после высоковакуумной откачки, но может использоваться воздух или добавка кислорода для получения оксидно-металлических порошков. Получаемые этим методом частицы имеют вполне определённое и достаточно узкое распределение по размеру.

В работе [8] приведён обзор различных модельных представлений о формировании наночастиц в таких условиях и, хотя механизм этого процесса весьма сложен, в общих чертах его можно представить следующим образом. Зарождение и рост частиц происходит в зоне конденсации в относительно холодном газоносителе, т.е. на некотором удалении от нагретой поверхности испарения, где молекулы газа способны воспринимать и рассеивать

теплоту конденсации. На ранней стадии образования комплексов происходят тройные столкновения атомов пара с участием газовой молекулы с передачей последней части колебательной энергии; в результате образуются димеры. К ним может присоединиться третий атом с последующим ростом агрегаций (комплексов, нанокластеров) до тех пор, пока не будет достигнута форма метастабильного изомера. Затем их рост замедляется, что приводит к тому, что средний размер кластеров слабо зависит от скорости испарения вещества. После того, как отдельные атомы пара будут поглощены растущими агрегациями, происходит коагуляция их самих. Коагуляция заканчивается на внешней границе зоны объёмной газовой конденсации, где нанокластеры потеряли свою энергию и уже не могут объединяться. Частицы достигают предельного размера и медленно диффундируют или уносятся потоком газа на стенки.

Для получения эффекта объёмной конденсации необходимы повышенные давления газа, при которых средняя длина пробега атомов пара будет намного меньше расстояния между поверхностями испарения и осаждения. Влияние стенки ослабевает при $pd > 2$ Па·м, где p — давление газа, d — расстояние от поверхности испарения до стенки. При давлениях порядка сотен паскалей образование высокодисперсных частиц завершается в конвективных потоках газа вблизи испарителя. Так, например, измерения, выполненные на ниже описанном левитационно-струйном аэрозольном генераторе, показали, что при атмосферном давлении газа зона объёмной конденсации имеет ширину около 1 мм и удалена от поверхности испарения примерно на 1 мм. При одинаковом давлении газа переход к более тяжёлому газу приводит к увеличению размеров частиц в несколько раз. Изменяя давление и род газа, можно регулировать время пребывания растущих наночастиц в газовой среде и их средний размер. При пониженных давлениях можно получать на коллекторе смесь осадка отдельных атомов пара и нанокластеров. Быстрое охлаждение парогазовой смеси со скоростью порядка 10^4 – 10^7 град/с путём продува охлаждённого газа над поверхностью испарения способствует закалке неравновесных структур аэрозольных нанокластеров, даже таких, которые невозможно получить в массивном твёрдом теле.

Имеется многочисленная литература, в которой описаны результаты исследований наночастиц, полученных методом испарения-конденсации, в частности [2, 3].

Рассмотрим схемы некоторых аппаратов и установок для реализации этого метода. В лабораторной практике обычно применяют простейшие прямонакальные резистивные испарители; примером может служить вольфрамовый ниточный испаритель, на котором находится капля расплавленного металла [9]. Однако

для наработки большого количества дисперсного материала требуются более производительные устройства, и здесь велика роль испарителей с индукционным нагревом.

4.1. Аппарат непрерывного действия с индукционным нагревом тигельного испарителя

Схема аппарата показана на рис. 3 [10–12]. Тигель 2 с металлом размещён в герметичной камере, которую откачивают вакуумными насосами 5 и заполняют инертным газом (аргоном или гелием) до давления 6–70 Па при диаметре камеры порядка 50 см. С помощью индуктора тигель 2 нагревается до 1200–1500°C. Испаряемый металл оседает на холодных стенках камеры в виде порошка, с которых он ссыпается в бункер 1, расположенный в нижней части аппарата. Непрерывное проведение процесса возможно благодаря непрерывной подаче в тигель металла в виде прутка 3, протягиваемого с определённой скоростью через вакуумное уплотнение. Периодически бункер отсекают от аппарата, пополняют нейтральным газом и заливают жидкостью, инертной к порошку, вместе с которой порошок извлекается из бункера.

Получаемый нанопорошок в случае испарения алюминия содержит частицы высокой чистоты диаметром $\cong 30$ нм, имеет насыпную плотность 0,08 г/см³, чёрный цвет и высокую пирофорность. На этой установке можно получать также порошки Mn, Ca, Be, Si, B, Si, Fe, Zn, Ti, Au, Mg, Sn, Sb и их сплавов.

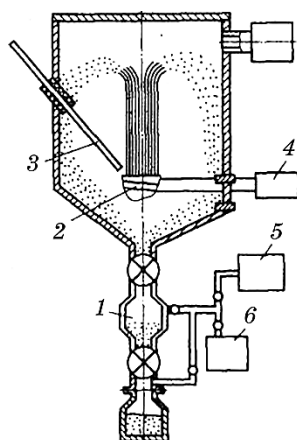


Рис. 3. Аппарат для получения порошков конденсацией в газовой среде: 1 — бункер с порошком; 2 — тигель с металлом, окружённый индуктором; 3 — металлический пруток для подпитки тигля; 4 — ВЧ-генератор; 5 — вакуумные насосы; 6 — ёмкость с нейтральным газом.³

Фактором, ограничивающим номенклатуру испаряемых материалов, является их взаимодействие в расплавленном виде с материалом тигля, которое приводит к его разрушению.

В настоящее время существует специализированное оборудование для получения порошков металлов с заданными свойствами: формой частиц, структурой, большой удельной поверхностью. Так, в США в промышленном масштабе этим методом производят ультратонкие алюминиевые порошки, находящие применение в качестве ракетного топлива. Размер частиц порошков 15–200 нм, удельная поверхность 20–30 м²/г, содержание Al > 99% [13]. В опытно-промышленном масштабе этот способ применяется также в Японии фирмами «Ниппон Сода» и «Ульвак» [12] для получения алюминиевого порошка размером 20–30 нм. Опытная установка непрерывного действия обеспечивает получение металлического порошка в количестве более 100 кг в месяц.

4.2. Двухтигельная установка с индукционным нагревом

Для получения очень высокой производительности применяется установка непрерывного действия с отдельными тиглями большой ёмкости для плавки исходного материала и его испарения [12]. Схема установки показана на рис. 4. Для упрощения на схеме не показаны вакуумная и газовая системы.

В этой установке используется способность индукционных систем нагревать очень большие объёмы материалов. Применение отдельного тигля 9 для расплавления исходного материала позволяет заранее его готовить к испарению (удалять легколетучие примеси, обезгаживать) и дозировать его подачу во второй тигель 8, что снижает вероятность разбрызгивания металла во время испарения. В результате повышается качество выходного продукта. Применение шнекового устройства 7 облегчает выгрузку гото-

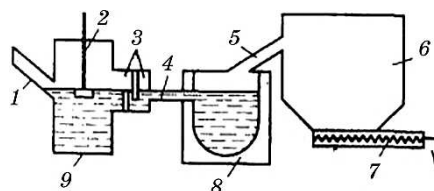


Рис. 4. Двухтигельная установка для получения ультрадисперсных порошков алюминия методом испарения-конденсации: 1 — отверстие для подачи исходного материала; 2 — уровень; 3 — затвор; 4 — канал для подачи расплава в тигель для испарения; 5 — паропровод; 6 — камера для конденсации; 7 — шнек выгрузки готового порошка; 8 — тигель индукционного испарителя; 9 — тигель индукционной плавки.⁴

вого порошка.

4.3. Левитационно-струйный генератор

В этом аппарате используются как электрический, так и механический эффект переменного магнитного поля. Второй эффект обусловлен взаимодействием магнитного поля с индуцированным им же током и нашёл применение в асинхронных электродвигателях. В данном случае он используется для бестигельного (электромагнитного) удержания расплавленной капли металла, которая нагревается до температуры испарения, находясь во взвешенном (левитационном) состоянии. [14, 15]. Для получения эффекта левитации необходима особая «пробочная» конфигурация магнитного поля, которая создаётся двумя секциями индуктора с противоположной навивкой. При этом нижняя секция должна создавать поле с силовыми линиями в виде воронки, которые будут выталкивать каплю вверх в сторону слабого поля. Верхняя секция должна создавать поле в виде перевернутой воронки, толкающей каплю вниз. В результате капля будет парить в области равновесия механических сил.

Применение левитации позволяет решить проблему тигля, особенно важную в случае испарения химически активных метал-

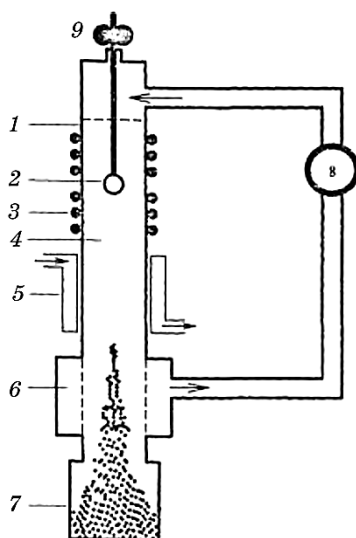


Рис. 5. Левитационно-струйный генератор: 1 — камера из диэлектрика; 2 — капля испаряемого металла; 3 — индуктор; 4 — область, где образуется аэрозоль; 5 — холодильник; 6 — фильтр; 7 — контейнер; 8 — насос; 9 — механизм подачи проволоки.⁵

лов, и достичь высокой чистоты процесса. Для обеспечения длительной непрерывной работы применяется подпитка капли за счёт постоянной подачи в неё проволоки из испаряемого материала, как это сделано в генераторе, показанном на рис. 5 [14, 15]. Капля 2 висит на кончике проволоки примерно посередине между секциями индуктора 3. При правильно выбранных режимах нагрева и подачи проволоки устанавливается такой диаметр испаряемой капли, при котором скорость испарения капли равна скорости её подпитки.

Каплю окружает ламинарный поток инертного газа, уносящий вниз к холодильнику 5, а затем к фильтру 6, сначала пар, а потом и аэрозоль металла. Аэрозоль образуется вследствие конденсации атомов пара в потоке газа в области 4. Отфильтрованный газ насосом 8 вновь подаётся в камеру, а уловленные фильтром 6 частицы аэрозоля собираются в контейнере 7. Рабочее давление газа выбирается порядка атмосферного для снижения требований к герметичности аппарата. Ламинарность газового потока обеспечивает защиту стенок камеры от запыления металлом и постоянство напряжённости магнитного поля в рабочей области камеры. Увеличение скорости газового потока в рабочем диапазоне 20–90 см/с уменьшает средний размер частиц и сужает их распределение по размеру. С помощью аппарата данного типа удаётся получать высокодисперсные порошки различных металлов и сплавов, в которых размер частиц составляет 5–200 нм [14, 15].

4.4. Установка с использованием сжиженного газа

На рисунке 6 представлена установка [16], напоминающая вышеописанный струйный генератор. В ней достигнута довольно высокая скорость производства металлического нанопорошка (60 г/час) при высоком проценте использования исходного материала (75%). Эффект обеспечивается использованием газовой среды, получаемой при испарении сжиженного при криогенных температурах инертного газа (Ar). Непрерывность процесса обеспечивается постоянной подачей проволоки исходного металла в зону испарения.

Индуктор 2 (рис. 6) нагревает кончик металлического (Al) стержня 1 до температуры испарения. Образующаяся капля 8 не успевает падать вниз, т.к. высока скорость её испарения и, кроме того, её поддерживает поток газа, испаряющийся с близко расположенной поверхности жидкого аргона. Испарённые частицы попадают в поток очень холодного газа, в котором пар получается сильно перенасыщенным. Градиент температуры — очень большой: 2200 К на поверхности капли и 77 К на поверхности жидкого аргона. Возникают зародыши объёмной конденсации, про-

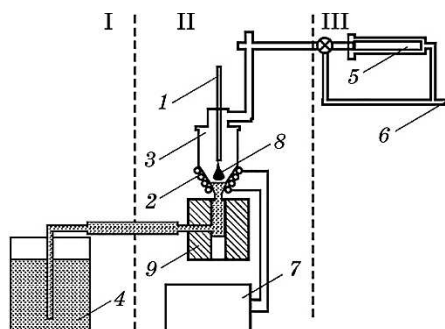


Рис. 6. Устройство получения нанопорошка Al с использованием сжиженного газа: I — зона сжиженного газа, II — зона производства нанопорошка, III — зона сбора нанопорошка; 1 — стержень Al, 2 — индуктор, 3 — область конденсации наночастиц Al в потоке Ar, 4 — сжиженный Ar, 5 — газовый фильтр для сбора нанопорошка, 6 — выход газа, 7 — ВЧ-генератор, 8 — капля жидкого Al, 9 — система подвода жидкого газа.⁶

исходит их рост и коалесценция с образованием наночастиц алюминия. Поток газа уносит наночастицы в зону III, где они собираются газовым фильтром 5. Аргон применяют для предотвращения окисления металла и образования AlN. При получении наночастиц меди и железа можно применять сжиженный азот. Размер частиц Al — менее 70 нм, частиц Cu — около 25 нм.

Осуществлению описанного процесса способствует использование бесконтактного индукционного нагрева и испарения металла вблизи поверхности сжиженного газа. Холодный индуктор не нагревает газ, но одновременно создаёт локальный высокотемпературный перегрев испаряемого металла. Индукционный нагреватель удобен и в конструктивном отношении.

4.5. Получение наночастиц с помощью плазмы

Для получения наночастиц с помощью плазмы, металл в виде порошка или расходоуемого электрода вводится в зону термической плазмы, генерируемой индукционным плазмотроном, где образуется пар с температурой в несколько тысяч градусов. На выходе из плазмотрона скорость охлаждения пара может достигать 10^6 град/с, а при использовании сопел Лавалья — 10^8 град/с. При указанных условиях получают порошки алюминия с размером частиц 5–500 нм и удельной поверхностью 30–70 м²/г [12]. Плазменные процессы можно осуществлять как в газовой защитной атмосфере, так и в вакууме.

Рисунок 7 иллюстрирует подобный метод получения наноча-

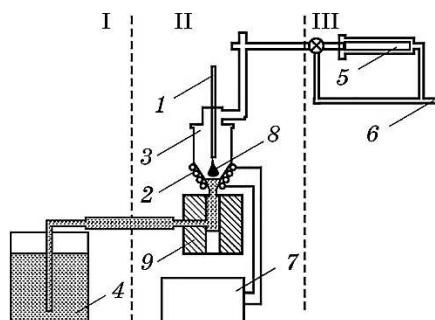


Рис. 7. Схема установки для получения наночастиц с помощью плазмы, разогреваемой ВЧ-магнитным полем: 1 — тигель с навеской; 2 — индуктор; 3 — охлаждаемый коллектор частиц; 4 — вакуумная камера с диэлектрической оболочкой; 5 — напуск гелия.⁷

стиц с помощью плазмы, создаваемой ВЧ-индуктором [17]. Последний также используется для расплавления исходного материала в виде навески, помещаемой в тигель. Материал может быть и в виде прутка, непрерывно подаваемого в зону генерации плазмы.

Изначально металл находится в тигле 1 в вакуумной камере 4 и разогревается выше точки испарения индуктором 2, витки которого обхватывают снаружи диэлектрическую оболочку вакуумной камеры 4 в области расположения тигля 1. Затем в систему напускается гелий 5, что приводит к образованию в области индуктора 2 высокотемпературной плазмы. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла, а образующиеся кластеры переносятся за счёт диффузии и конвекции к коллектору 3, охлаждаемому до низких температур, например, с помощью жидкого азота. Охлаждённый коллектор создаёт большой градиент температуры в газе, способствующий образованию наночастиц. Частицы оседают на коллекторе, с которого они удаляются с помощью скрабера. При необходимости частицы пассивируют введением какого-либо газа, например кислорода. В случае наночастиц алюминия кислород формирует на них слой оксида алюминия.

4.6. Сублимация графита в индукционном нагревателе

В НТУУ «КПИ» были проведены опыты по сублимации графита в одновитковом индукторе в среде аргона. Водоохлаждаемый индуктор питался от ВЧ-генератора мощностью 8 кВт на частоте 440 кГц. Внутри индуктора помещался графитовый стержень

диаметром 10 мм с коаксиальным зазором около 3 мм. Давление аргона изменялось от десятых долей до атмосферного. В результате нагрева и сублимации графита на внутренней охлаждаемой поверхности индуктора получался осадок в виде сажи, которая легко снималась. Сажа частично растворялась в толуоле с образованием раствора бурого цвета, что, по-видимому, свидетельствует о синтезе фуллереновых частиц.

5. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Физико-механические методы используют индукционный нагрев для расплавления исходного материала и процесс распыления расплава струёй газа или жидкости [11, 12, 17]. Поскольку температура плавления металлов ($\cong 600\text{--}900^\circ\text{C}$) ниже температуры испарения ($\cong 1500^\circ\text{C}$), облегчается решение проблем, связанных с устойчивостью деталей технологических аппаратов к жидким металлам, разогретых до очень высоких температур. Эти методы позволяют получать порошки с размером частиц от долей микрона до миллиметра. В случае получения наночастиц метод называют газовой атомизацией, которая состоит в очень тонком распылении (диспергировании) и охлаждении расплавленного вещества с помощью высокоскоростного потока инертного газа. Благодаря высокой скорости охлаждения распыляемых частиц (до 10^7 град/с) можно замораживать в них сильнонеравновесную структуру. Использование индукционного нагрева в этих методах обусловлено его чистотой, конструктивным удобством и экологичностью.

5.1. Установки с распылением расплава металла струёй газа или жидкости

Распыление газовой струёй металла, расплавленного посредством индукционного нагрева непрерывно подаваемой проволоки, применялось в ручных металлаторах пистолетного типа [18]. Более высокую производительность обеспечивают стационарные установки.

На рисунке 8 приведена схема высокопроизводительной установки для получения порошка легкоплавких металлов типа олова и цинка [11].

Металл плавится в индукционной печи 1, поступает в металлоприёмник 2, откуда происходит распыление расплава воздухом через форсунку 4 в виде горизонтальной струи в камере 5. Сконденсированный порошок накапливается в бункерах 7, откуда он

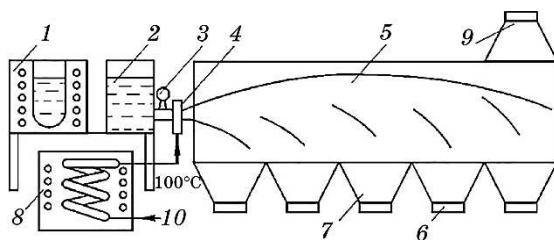


Рис. 8. Установка для получения порошка с индукционным плавлением металла и распылением расплава газом: 1 — печь; 2 — металлоприёмник; 3 — вентиль; 4 — форсунка; 5 — камера распыления; 6 — затвор; 7 — бункер; 8 — печь для подогрева воздуха; 9 — выход воздуха; 10 — подача воздуха.⁸

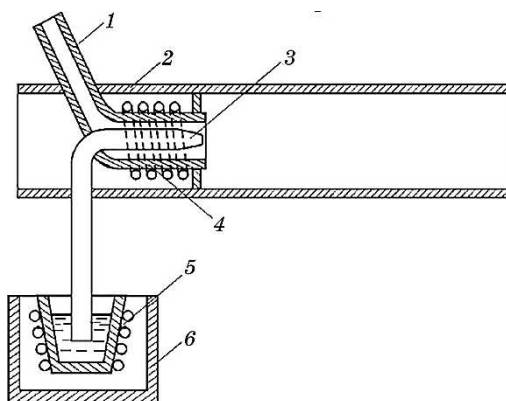


Рис. 9. Установка горизонтального распыления алюминия: 1 — труба подачи газа; 2 — камера распыления; 3 — форсунка; 4 — индуктор; 5 — тигель с индукционным нагревом; 6 — тепловой экран.⁹

периодически извлекается. Производительность установки — до 1300 тонн порошка в год.

Усовершенствованная конструкция аппарата применяется для получения порошка алюминия (рис. 9) [11]. Нагретый ВЧ-индуктором в тигле 5 до 1100–1120°C расплав алюминия распыляется горизонтальной форсункой 3, изготовленной из тугоплавкого материала. Нагретый до 300°C экзотермический газ подаётся в трубу 1, охватывающую сопло форсунки 3. Газовая труба и форсунка подогреваются индуктором 4. Распыление ведётся в горизонтально расположенную цилиндрическую камеру 2 диаметром 25 см и длиной около 2,5 м. Формируется узкая струя пара, направленная строго по оси камеры. Распылённый металл конденсируется в потоке инертного газа.

Производство порошков сплавов на основе меди и железа часто

основано на распылении расплавов воздухом или водой в воду. Такие установки близки по конструкции, но отличаются системой подачи распыляющего агента (рис. 10) [11]. Слева на рисунке 10 изображены элементы системы распыления расплава водой. Давление в струе воды составляет около 10 МПа. Камеры распыления этих установок имеют меньшие габариты, чем в случае установок с камерами распыления без воды.

В [11, 12] описаны и другие установки с индукционным плавлением металлов и распылением расплавов струёй газа, а также рассмотрены конструкции форсунок. Там также описаны установки для гранулирования металлов путём вливания струи жидкого металла в воду.

Производство порошков сплавов на основе меди и железа часто основано на распылении расплавов воздухом или водой в воду. Такие установки близки по конструкции, но отличаются системой подачи распыляющего агента (рис. 10) [11]. Слева на рисунке 10 изображены элементы системы распыления расплава водой. Давление в струе воды составляет около 10 МПа. Камеры распыления этих установок имеют меньшие габариты, чем в случае установок с камерами распыления без воды.

В [11, 12] описаны и другие установки с индукционным плав-

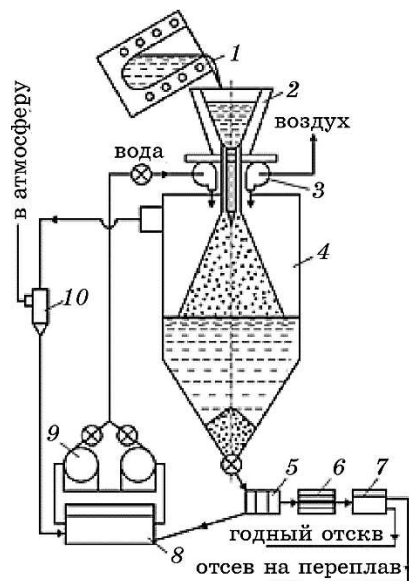


Рис. 10. Установка распыления расплава воздухом и водой в воду: 1 — индукционная печь; 2 — металлоприёмник; 3 — форсунка; 4 — камера распыления; 5 — гидроциклон; 6 — центрифуга; 7 — сушилка; 8 — отстойник; 9 — насос высокого давления; 10 — циклон.¹⁰

лением металлов и распылением расплавов струёй газа, а также рассмотрены конструкции форсунок. Там также описаны установки для гранулирования металлов путём вливания струи жидкого металла в воду.

5.2. Установка вакуумного распыления расплавленного металла

Вакуумное распыление (или взрывное разбрызгивание) расплава металла впервые было применено в промышленных масштабах фирмой «Гомогенус Металз» (США) [19]. Схема установки для распыления алюминия представлена на рис. 11. Она состоит из камеры распыления 5 и камеры плавления 7 с тиглем 4. Индукционный нагрев используется в установке из-за возможности работы индуктора в среде сжатого водорода и хорошей его совместимости с остальной конструкцией установки.

В нижней плавильной камере 7 металл в тигле 4 расплавляется с помощью ВЧ-индуктора 2 в вакууме, затем в камеру 7 нагнетают водород под давлением до 707 кПа. Молекулярный водород растворяется в расплаве; при этом он диссоциирует на атомы и повышает внутреннюю энергию расплава. Растворимость водорода в алюминии увеличивается с ростом температуры и

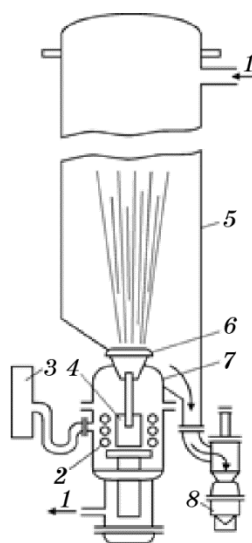


Рис. 11. Схема установки для вакуумного распыления расплавленных металлов. 1 — отвод к вакуумному насосу; 2 — индуктор; 3 — генератор для питания индуктора; 4 — тигель с расплавом алюминия; 5 — камера распыления; 6 — затвор; 7 — камера плавления; 8 — контейнер для порошка.¹¹

давления.

В верхней камере 5 создают вакуум. После открытия затвора 6, соединяющего камеры, водород, содержащийся в расплаве, выделяется с огромной скоростью. Расплавленный металл закипает и распыляется в вакуумированной камере 5. Процесс рекомбинации атомов водорода приводит к значительному выделению тепловой энергии, вследствие чего металл разогревается до нескольких тысяч градусов. При этих условиях он распыляется с образованием порошка в широком интервале по размерам частиц. Полученные порошки обладают лучшими свойствами по сравнению с порошками, образовавшимися при обычном распылении струёй газа или воды. Вместе с тем надо отметить, что использование водорода под давлением и при высоких температурах повышает пожаро- и взрывоопасность.

Аналогичный процесс был разработан фирмой «Спесимен» (Франция), но в нём газ растворялся в расплавленном металле под очень высоким давлением, а взрывное распыление расплава производилось не в вакууме, а при попадании в зону атмосферного давления [20].

6. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наноструктурные материалы характеризуются наличием наноразмерных зёрен и других структурных элементов. Известны различные способы их получения [2, 3, 17]. Индукционный нагрев

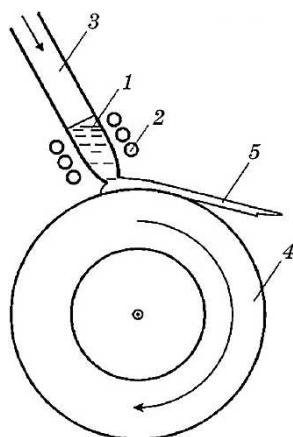


Рис. 12. Устройство для получения наноструктурного материала при быстром охлаждении расплава методом спиннингования. 1 — расплавленный материал; 2 — индуктор; 3 — поток газа; 4 — охлаждаемый барабан; 5 — лента наноструктурированного материала.¹²

напрямую здесь чаще всего применяют для расплавления исходного материала. Примером служит устройство [17], показанное на рис. 12, в котором металл 1 расплавляется с помощью ВЧ-индуктора 2 и выдавливается через форсунку на охлаждаемый барабан 4 с помощью газового потока 3. Барабан вращается в атмосфере инертного газа. В таком процессе, называемом спиннингованием, образуются полосы или ленты 5 наноструктурного материала толщиной от 10 до 100 микрон. Наноструктура получается за счёт быстрого отвердевания жидкого металла, разделённого на наноразмерные частицы потоком газа.

Таким способом были получены сплавы, состоящие из 85–94% алюминия и добавок других металлов, например, Y, Ni и Fe. Полученный спиннингованием сплав Al–Y–Ni–Fe, состоящий из частиц алюминия размером 10–30 нм, встроенных в аморфную матрицу, может, имеет напряжение на разрыв, превышающее 1,2 ГПа [17]. Такое высокое значение объясняется наличием безде-

ТАБЛИЦА. Индукционный нагрев в технологии получения и обработки микро- и нанодисперсных материалов.¹³

Тип системы (№ рисунка)	Наименование метода	Частота, кГц	Мощность, кВт	Рабочая среда
1	термовакuumное	66–440	5–20	остаточный вакуум
2	испарение–конденсация	0,44–44	30–150	газ: Ar, Ne; 6–70 Па
3	«газовое» испарение–конденсация	66–440	5–20	газ: Ar, Ne; 6–70 Па
4		0,05–44	50–150	
5	«газовое» испарение–конденсация + левитация	66–880	5–10	газ: Ar, Ne; 6–70 Па
6	взрывное «газовое» испарение–конденсация	66–440	5–20	газ при взрывном вскипании жидкого Ar
7	синтез с помощью плазмы	66–880	5–20	газ: Ar, Ne; 6–70 Па
8, 9	распыление расплава газовой струёй	0,05–44	30–100	газ
10	распыление расплава газовой или водяной струёй	0,05–44	30–100	грануляция в воде
11	вскипание жидкого металла, насыщенного водородом	66–440	5–30	вакуум
12	спиннингование	66–440	5–50	инертный газ

фектных наночастиц алюминия.

В таблице приведены численные значения основных параметров рассмотренных систем.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведённые данные свидетельствуют о том, что индукционный нагрев весьма подходит для технологий получения и обработки микро- и нанодисперсных материалов. Он нашёл реальное применение в лабораторной практике и промышленности для производства готового продукта приемлемого количества.

Основные преимущества индукционных устройств заключаются в бесконтактности нагрева через непроводящую среду, возможности работы в газовых средах в широком диапазоне давлений, их низкой рабочей температуре, что облегчает создание больших температурных градиентов в зоне формирования аэрозолей и наночастиц и способствует закалке сильно неравновесных структур.

Аппаратура индукционного нагрева — относительно недорогая, удобна в конструктивном отношении; её несложно адаптировать к различным техническим условиям; она легко автоматизируется. Немаловажно и то, что технология индукционного нагрева является экологически чистой.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. I. Samoilovich, *Global'naya Tekhnologicheskaya Revolyuciya ili Nanotekhnologicheskaya Initsiativa* [The Global Technological Revolution or Nanotechnological Initiative] <http://www.nanostructure.narod.ru/obrazec.htm> (in Russian).
2. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* [Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
3. S. C. Tjong and H. Chen, *Mat. Sci. Eng.*, **45**: 1 (2004).
4. A. I. Kuzmichev and L. Yu. Tsybul'skiy, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials* (Ed. S. Grundas) (InTech Publisher: 2011), ch. 13, p. 269.
5. G. I. Babat, *Induktsionnyi Nagrev Metallov i Ego Promyshlennoe Primenenie* [Induction Heating of Metals and Its Industrial Application] (Moscow–Leningrad: Ehnergiya: 1965) (in Russian).
6. *Device for Coating Particulate Material*, Pat. 2398517 USA. B22F9/12; B22F9/02; C23C14/22. (Publ. 16.04.1946).
7. *An Apparatus for Coating Metal Vaporized Materials*, Pat. 3260235 USA, C23C14/24; C23C14/22. (Publ. 12.07.1966).
8. V. I. Petrov and Ye. A. Shafranovskiy, *Izvestiya RAN. Ser. Fizicheskaya*, **64**, No. 8: 1548 (2000) (in Russian).
9. M. Ya. Gen, M. S. Ziskin, and Yu. I. Petrov, *Doklady AN SSSR*, **127**, No. 2:

- 366 (1959) (in Russian).
10. I. V. Frishberg, L. I. Kvater, B. P. Kuz'min, S. V. Gribovskiy, *Gazofaznyi Metod Polucheniya Poroshkov* [The Gas-Phase Method for the Fabrication of Powders] (Moscow: Nauka: 1978) (in Russian).
 11. G. A. Libenson and V. S. Panov, *Oborudovanie Tsekhov Poroshkovoy Metallurgii* [Facilities of Powder Metallurgy Shops] (Moscow: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
 12. V. G. Gopienko, M. E. Smagorinskiy, A. A. Grigoriev, and A. D. Belavin, *Spechyonnyye Materialy iz Alyuminievykh Poroshkov* [Sintered Materials from Aluminium Powders] (Moscow: Metallurgiya: 1993) (in Russian).
 13. *Aluminium—Properties and Physical Metallurgy* (Metals Park, Ohio: American Society for Metals: 1984).
 14. *Sposob Polucheniya Aehrozoley Metallov* [A Method for Fabrication of Metal Aerosols], Aut. Svid. SSSR 814432 (Publ. 23.03.1981) (in Russian).
 15. M. Ya. Gen and A. V. Miller, *Poverhnost': Fizika, Khimiya, Mekhanika*, 2: 150 (1983) (in Russian).
 16. J. Bigot, A. G. Goursat, G. Vernet, J. F. Rimpert, J. Foulard, and T. Sarle, *Protsess Proizvodstva Metallicheskih Poroshkov iz Metallichesкого Rasplavlennogo Materiala* [Procede de Fabrication de Poudres Metalliques a Partip d'Unmaterial Metallique en Fusion], Pat. No. 2545394 France (EP 0125161) (11.09.1984) (in French).
 17. Ch. Pul and F. Ujenc, *Nanotekhnologii* [Nanotechnologies] (Moscow: Tekhnosfera: 2005) (Russian translation).
 18. A. P. Vlasov and K. P. Savinkov, *Vysokochastotnaya Metallizatsiya* [High-Frequency Metallization] (Moscow: Mashgiz: 1960) (in Russian).
 19. J. M. Wentzell, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, No. 6:1035 (1974).
 20. I. L. Mersie, *Production des Poudres Fines par l'Explosion a Pression Atmospherique* (La Technique Modern: 1986) (in French).

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Apparatus for deposition of coatings on powder material: 1—batcher with an untreated powder; 2—vibrator; 3—flow of powder material; 4—crucible with evaporated material; 5—inductor; 6—working chamber; 7—batcher with a treated powder; 8—pumping out; 9—vapour flow.

² Fig. 2. Apparatus for deposition of coatings on powder material: 1—inductor; 2—crucible; 3—vapour tube; 4—thermal insulation; 5—melted material; 6—coating-deposition chamber; 7—hopper with an untreated powder; 8—collimator for vapour particles; 9—vapour jet; 10—bunker with a treated powder; 11—pumping out.

³ Fig. 3. Apparatus for condensation of powder in a gaseous medium: 1—bunker with powder; 2—crucible with metal surrounded by an inductor; 3—metal bar to recharge the crucible; 4—HF generator; 5—vacuum pumps; 6—tank with inert gas.

⁴ Fig. 4. Two-crucible apparatus for fabrication of ultradispersed powders of aluminium by evaporation and condensation: 1—pipe for supplying the starting material; 2—transmitter; 3—shutter; 4—channel for supplying the melt into the crucible for evaporation; 5—vapour line; 6—chamber for condensation; 7—auger for unloading readied powder; 8—crucible for induction evaporator; 9—induction melting crucible.

⁵ Fig. 5. Levitation-jet generator: 1—dielectric chamber; 2—drop of evaporated material; 3—inductor; 4—space, where an aerosol forms; 5—refrigerator; 6—filter; 7—container; 8—pump; 9—wire feeder.

⁶ Fig. 6. Apparatus for fabrication of an Al nanopowder using liquefied gas: I—zone of liquefied gas, II—nanopowder fabrication zone, III—zone of nanopowder collection; 1—Al feeder,

2—inductor, 3—zone of condensation of Al in the Ar flow, 4—liquefied Ar, 5—gas filter for collecting the nanopowder, 6—gas output, 7—HF generator, 8—drop of liquid Al, 9—liquid gas supply system.

⁷ Fig. 7. Apparatus for fabrication of nanoparticles via plasma heated by high-frequency magnetic field: 1—crucible with start material; 2—inductor; 3—cooled collector of particles; 4—vacuum chamber with a dielectric walls; 5—inlet of helium.

⁸ Fig. 8. Apparatus for fabrication of powder by means of the induction melting of metal and gas melt spraying: 1—furnace; 2—metal receiver; 3—valve; 4—nozzle; 5—spraying chamber; 6—shutter; 7—batcher; 8—furnace for heating air; 9—air outlet; 10—air inlet.

⁹ Fig. 9. Horizontal spraying of Al. 1—gas supply pipe; 2—spraying chamber; 3—nozzle; 4—inductor; 5—inductively heated crucible; 6—heat shield.

¹⁰ Fig. 10. Installation for melt spraying by air and water in the water: 1—induction furnace; 2—metal inlet; 3—nozzle; 4—spray chamber; 5—hydrocyclone; 6—centrifuge; 7—dryer; 8—clarifier; 9—high-pressure pump; 10—cyclone.

¹¹ Fig. 11. Apparatus for vacuum spraying at molten metals: 1—outlet to a vacuum pump; 2—inductor; 3—power generator to the inductor; 4—crucible with molten aluminium; 5—spraying chamber; 6—shutter; 7—melting chamber; 8—container for powder.

¹² Fig. 12. Apparatus for fabrication of a nanostructured material by means of the spinning-method rapid cooling of the melt: 1—melted material; 2—inductor; 3—gas flow; 4—cooled drum; 5—tape of nanostructured material.

¹³ TABLE. Induction-heating technology for fabrication and treatment of micro- and nanodispersed materials.