

УДК 536.42

Получение наноразмерного порошка оксида иттрия при помощи испарения пучком высокоэнергетических электронов*

Д.Ю. Труфанов¹, К.В. Зобов¹, С.П. Бардаханов¹, А.П. Завьялов²,
И.К. Чакин³

¹Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

E-mail: trufanov@itam.nsc.ru

В работе описываются эксперименты по получению наноразмерного порошка методом испарения релятивистским пучком электронов мишени из оксида иттрия Y_2O_3 . Анализируются фазовый и примесный состав, удельная поверхность и геометрия частиц произведенного нанопорошка. Качественно проверена модельная зависимость производительности от мощности электронного пучка. Изучено влияние продолжительности работы на улавливающую способность фильтра. Описано явление, заключающееся в образовании трубчатого нароста, поднимающегося навстречу движению электронов в месте падения пучка на мишень.

Ключевые слова: оксид иттрия Y_2O_3 , нанопорошок, испарение, электронный ускоритель.

Введение

В современной промышленности применяются различные методы получения наноразмерных порошков. Необходимость синтеза нанопорошков объясняется широким спектром областей их практического применения. Наноразмерные порошки используются как в качестве основного материала при создании керамик, так и в качестве добавок для улучшения их физико-механических свойств, для модификации лакокрасочных покрытий, изменения вязкостных свойств жидкостей и т.д. [1, 2]. В частности, нанопорошки оксида иттрия Y_2O_3 находят применение в производстве огнеупоров, в ядерных технологиях, в виде компонента или легирующего материала полифункциональных керамик, например, $ZrO_2-Y_2O_3$, Y_2O_3-MgO и др. [3, 4]. Нанопорошки Y_2O_3 используются в качестве нанофосфоров для фотоники и биомедицины, исходного материала для лазерных и сцинтилляционных керамик, в том числе реакционно-спечённых керамик

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 18-29-11044 (синтез и характеристика керамических нанопорошков оксида иттрия Y_2O_3) и № 16-31-60076 (оптимизация технологических параметров испарения порошковых мишеней релятивистским пучком электронов).

на основе иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ [5–7]. При этом применение наноразмерного порошка оксида иттрия позволяет существенно повысить активность к спеканию, снизить температуру спекания и обеспечить конкурентное преимущество процессов усадки над ростом зёрен [8–10].

Несмотря на то, что порошки могут быть одинакового фазового (химического) состава, их морфология, реологические и прочие свойства, особенности строения поверхности могут существенным образом отличаться в зависимости от метода производства. Так, например, было показано, что наноразмерные порошки тароксилы оказывают меньшее влияние на вязкость воды, чем их аналоги аэросилы [11–13]. С учетом этого авторы приступили к оптимизации уникальной установки, реализующей метод получения нанопорошков путем испарения исходного материала пучком высокоэнергетических электронов [14]. Для этого метода не требуется специальной подготовки исходного материала для испарения: электроны, попадающие на мишень со скоростью около 95 % скорости света, имеют энергию 1,4 МэВ, которой достаточно для испарения любого вещества в большей или меньшей степени. Суммарная же плотность мощности может достигать 100 кВт/см².

В настоящей работе рассматриваются особенности синтеза нанопорошков Y_2O_3 методом испарения исходного вещества пучком высокоэнергетических электронов, а также проводится их характеристика.

1. Материалы и методы

1.1. Получение нанопорошка

В качестве исходного вещества использовался коммерческий порошок оксида иттрия Y_2O_3 , имеющий размер частиц 3 мкм, произведенный в Китае. Получение нанопорошка проводилось методом испарения вещества релятивистским пучком электронов [14] на уникальной научной установке «Стенд ЭЛВ-6», сконструированной на базе промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6.

Основные контролируемые параметры установки, определяющие качество синтезируемого нанопорошка и производительность процесса его получения, следующие: сила тока пучка электронов, регулируемая штатными системами ускорителя, и расход газа, проходящего через сублиматор и устанавливаемого контрольно-измерительными системами GFC Aalborg (США). Для определения теплоотведения измеряется температура и расход потоков воды, охлаждающей сублиматор. Система состоит из тарированных датчиков термосопротивлений и бытовых датчиков расхода воды, оснащенных системой удаленного сбора данных. Информация по вводимой мощности и уносимому водой теплу позволяет оценивать общий энергетический баланс в системе.

1.2. Стандартные методики

Фазовый состав исходного вещества и полученного нанопорошка определялся методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре HZG-4 (Freiburger Präzisionsmechanik, Германия) при использовании дублетной CoK_{α} линии. Элементный примесный состав исходного вещества и полученного нанопорошка определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США). Для экспресс-оценки размерных характеристик нанопорошка использовалось измерение удельной поверхности по многоточечному методу Брюнера–Эммета–Теллера при адсорбции и десорбции азота при температуре жидкого азота на приборе Sorbi-M (Meta, Россия). Определение геометрии частиц порошка и более тщательное изучение их размерных характеристик проводилось при анализе изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-100CX, произведенным в Японии и имеющим ускоряющее напряжение 100 кВ.

2. Физические представления о процессе испарения

2.1. Общее описание этапов

Вследствие воздействия электронного пучка на материал мишени происходит его нагрев, плавление и испарение. Охлаждение паров в газе-носителе приводит к их конденсации в форме наночастиц. Проблема перехода зародышей наночастиц при конденсации паров через барьер зародышеобразования и дальнейший их рост подробно описывались в работе [15]. Для дальнейших рассуждений укажем лишь некоторые существенные аспекты этого процесса.

В используемой авторами установке испарение вещества мишени происходит непосредственно в газе-носителе при атмосферном давлении. Для оценки примем, что испарение происходит при температуре кипения ($T_v \sim 4500$ К для оксида иттрия), что обеспечит максимально возможное насыщение паром проходящего газа-носителя. В этом случае давление насыщенных паров вещества равно внешнему давлению. В рассматриваемом случае оно близко к атмосферному давлению газа-носителя. Газ-носитель во входящем в сублиматор потоке имеет температуру, близкую комнатной: $T_0 \sim 300$ К. Используя уравнение Менделеева–Клапейрона, можно оценить соотношение концентрации паров материала мишени n_v и молекул газа-носителя n_0 как $x = n_v/n_0 = T_0/T_v \sim 300/4500$ К = $1/15 \ll 1$. Такая разница в концентрациях означает, что взаимодействия между молекулами паров происходят значительно реже, чем с молекулами газа-носителя. Учитывая, что температурное равновесие в газовых системах наступает за время нескольких межмолекулярных соударений (порядка нескольких наносекунд), следует сделать вывод, что сначала в системе устанавливается равновесная температура, и лишь за этим происходит конденсация паров.

Наночастицы формируются из насыщенного пара и растут за счет его поглощения, понижая общую концентрацию пара и степень пересыщения. В равновесном случае возможен обратный процесс — испарение и разрушение только что образованных частиц. Однако в условиях реализуемого процесса (резкого охлаждения и разбавления пара) обратный процесс сильно затруднен. Следует обратить внимание, что одновременно происходит эвакуация наночастиц с остаточными парами из зоны испарения посредством потока газа-носителя. Рост зародышей наночастиц за счет прямого поглощения паров ограничен низкой температурой в сравнении с температурой плавления материала и с температурой конденсирующихся паров, а также снижением общей концентрации паров. Дальнейший рост зародышей возможен только при слиянии отдельных зародышей друг с другом.

Далее при столкновении первичных частиц происходит их объединение в агломераты, удерживаемые лишь силами Ван-дер-Ваальса, без образования прочных химических или кристаллических связей, что делает возможным сбор нанопорошка из потока тканевым фильтром.

2.2. Производительность

Процесс получения наночастиц обладает высокой производительностью, однако следует определить какие физические аспекты и параметры процесса определяют ее величину.

В предыдущем подразделе было показано, что количество получаемых наночастиц прямо пропорционально количеству пара, образующегося в единицу времени. Однако следует понимать, что не вся энергия пучка тратится на испарение. Вещество мишени в процессе присутствует в четырех «фазах», между которыми происходит обмен веществом: твердая и расплавленная (полностью или частично) мишень, пары в газе-носителе и наночастицы. С учетом этого можно определить ряд характерных параметров,

влияющих на процесс получения наночастиц: площадь области активного испарения, которая в большей степени зависит от геометрии пучка электронов; характерная температура в зоне активного испарения, которая в основном определяется мощностью пучка электронов; расход газа-носителя, который определяется мощностью подачи и откачки газа-носителя в испарительной камере. В действительности каждый из этих параметров зависит от еще большего количества параметров: глубины тепловыделения пучка электронов, теплопроводности сырья и интенсивности охлаждения стенок испарительной камеры, ее геометрии, структуры течения над расплавом и вблизи охлаждаемых стенок, параметров фильтрующей системы.

Параметры условий охлаждения (температура и расход воды, охлаждающей испарительную камеру) в процессе получения наночастиц задаются и измеряются, но в течение эксперимента возможность их корректировки в зависимости от его хода отсутствует. Таким образом, режим испарения в настоящих экспериментах определяется конфигурацией установки и активно контролируемым параметром — величиной мощности электронного пучка. Необходимо понять, каким образом мощность электронного пучка связана с эффективными параметрами, указанными выше для характеристики производительности. Без прямого решения задачи распространения тепла в мишени определить точные соотношения невозможно, однако приведем некоторые качественные рассуждения.

Мощность нагрева расходуется по четырем основным направлениям: нагрев и плавление материала мишени, испарение материала, теплоотвод к водоохлаждаемым стенкам испарительной камеры, тепловое излучение. В квазистационарном случае нагрев и плавление останавливаются и их можно не брать в рассмотрение. Как показывает исследование тепловых потоков, излучение и теплопроводность дают сопоставимый вклад для мишени в целом, как можно будет видеть далее в экспериментальной части. Следовательно, одно можно заменить другим, удвоив вклад канала теплопроводности. Испарение материала в первом приближении можно считать пропорциональным массовой производительности нанопорошка. Однако следует заметить, что при прямом попадании наночастиц в расплав некоторая доля вещества возвращается в мишень, также часть порошка остается в газовом тракте или может проходить сквозь фильтр, и поэтому она не учитывается в величине производительности.

Таким образом, выбирая площадь пучка геометрией установки и задавая исходный поток газа-носителя, можно создать основу для варьирования мощности пучка для подстройки под максимально эффективный режим. При недостаточной мощности тепло будет уходить в охлаждение через излучение и теплопроводность, что не даст достаточного количества паров для образования зародышей наночастиц. При избыточной мощности может наблюдаться кипение с образованием капель расплава, что негативно сказывается на стабильности процесса и качестве нанопорошка.

В работе [16] было показано, что в сублиматоре происходит испарение с разложением некоторых компонент. Испарение веществ с разложением приводит к формированию многосоставного пара. Поэтому для оценки производительности необходимо использовать сумму испарений по каждой газовой компоненте. Строго говоря, это поднимает вопрос о связи стехиометрии паров и испаряемого вещества. Например, при испарении с разложением оксидов компонентами пара могут являться и вещества, отличающиеся от исходного вещества степенью окисления, и вещества получаемого нанопорошка. Поскольку в эксперименте с испарением оксидов генерация паров происходит в воздухе, то считается, что низшие оксиды доокисляются, и получившийся нанопорошок состоит только из высших оксидов, как и испаряемое вещество.

3. Экспериментальная часть

3.1. Подготовительный этап

Во избежание захвата микронных частиц порошка мишени проходящим газовым потоком после загрузки материала мишени в сублиматор проводилась его наплавка. На мишень оказывалось воздействие электронным пучком невысокой мощности (~ 6 кВт) непродолжительное время (до 10 минут) при отсутствии газового потока в сублиматоре. В результате такого воздействия формировался цельный слиток исходного материала. При этом происходило оседание материала мишени, что компенсировалось добавлением порошка первоначального материала в сублиматор для поддержания исходного уровня. Повторение данной процедуры с повышением мощности и сокращением длительности позволило по наличию капель расплава и наноразмерного порошка на внутренней поверхности сублиматора определить необходимую для интенсивного испарения материала мощность электронного пучка, которая составила 30 кВт, и сформировать слиток достаточной величины (~ 70 мм) для проведения экспериментов по получению нанопорошка. На рис. 1 представлен характерный режим воздействия на мишень на подготовительном этапе работ.

3.2. Испарение

Режим рабочего (испаряющего) воздействия электронным пучком на подготовленную мишень исходного материала представлен на рис. 2. Здесь можно выделить три стадии: первая — ступенчатый подъем мощности до рабочего значения, вторая — выдержка при максимальной мощности, третья — прекращение воздействия.

Ступенчатый подъем мощности с 5-минутной выдержкой на каждой ступени позволяет избежать высоких температурных градиентов, которые могут вызвать разрушение сформированного на подготовительном этапе цельного слитка материала. На второй стадии происходит получение основного количества нанопорошка. Воздействие прекращается быстро, поскольку отсутствует необходимость избегать высоких температурных градиентов. Дальнейшая выдержка в водоохлаждаемом сублиматоре обеспечивает постепенное остывание мишени.

Измерение температуры и расходов воды, охлаждающей сублиматор, позволили оценить эффективность передачи энергии пучка материалу мишени. В стадии получения основного количества нанопорошка (стадия 2) мощность электронного пучка составляла 11,2 кВт, а отводимая системой охлаждения мощность составила 5 кВт. В конструкции системы охлаждения предусмотрено несколько независимых контуров, обеспечивающих охлаждение различных частей сублиматора. Таким образом, имеется возможность для сопоставления тепловых потоков через различные участки. Наблюдается явное различие между тепловыми потоками условно верхних секций, на которые попадает тепловое излучение мишени, и нижних секций, которые получают тепло только за счет механизма

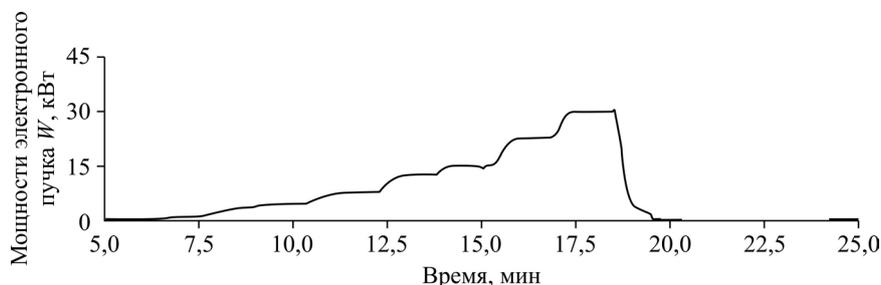


Рис. 1. Режим воздействия электронным пучком при наплавке микронного порошка оксида иттрия.

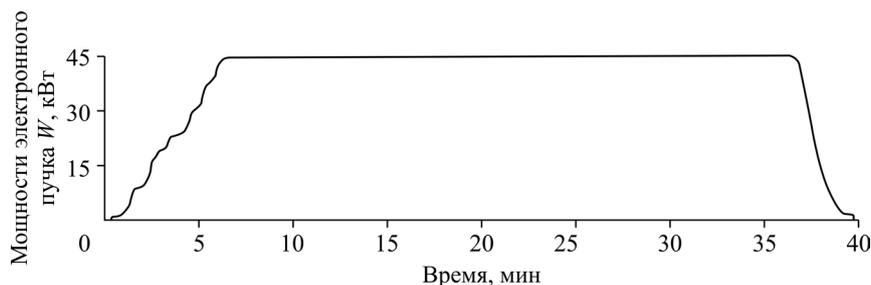


Рис. 2. Режим воздействия электронным пучком при проведении экспериментов по испарению оксида иттрия.

теплопроводности через материал мишени. Так, на стадии ступенчатого подъема мощности до рабочего значения (стадия 1) наблюдается такой же ступенчатый подъем температуры охлаждающей воды верхних секций, как и довольно резкое ее падение при прекращении воздействия электронным пучком (стадия 3), что явно указывает на прямую корреляцию с излучением нагретой поверхности. При этом на нижних секциях изменения температуры носят плавный характер. Однако в течение выдержки при максимальной мощности наблюдается слабо меняющийся баланс между тепловыми потоками верхних и нижних секций на уровне 1 к 1 или 3 к 2, что указывает на квазистационарный режим работы. Если предположить, что испарение происходит при температуре кипения материала мишени, то можно оценить размер области, обеспечивающей соответствующий поток теплового излучения. Такая оценка соответствует размеру области диаметром $\sim 1-1,3$ см. Это вполне коррелирует, например, с размерами $\sim 2-3$ см внутреннего диаметра полый структуры, формирующейся на поверхности застывающего расплава испаряемого материала в процессе получения нанопорошка, информация о которой будет представлена далее.

Итак, учитывая, что тепловое излучение материала попадает на водоохлаждаемые стенки сублиматора, а прямой нагрев воздуха в зоне сублиматора забирает незначительное количество тепла в сравнении с затраченным на нагрев материала мишени, можно заключить, что на испарение и плавление материала мишени уходит 6,2 кВт, что составляет 55 % мощности электронного пучка.

3.3. Фильтрация

Оценка производительности процесса получения нанопорошка проводилась по количеству нанопорошка, собираемого с использующихся на установке тканевых фильтров. Хотя это количество является лишь частью испарённого материала, однако практически этот способ наиболее удобен для проведения оценок. При этом значительным становится вопрос об эффективности фильтрации и повторяемости результатов по собранному количеству. Для ответа на него была проведена отдельная серия экспериментов.

Для оценки эффективности фильтрации газового потока в ходе эксперимента измерялись массы материала мишени в сублиматоре M_0 и M соответственно до начала воздействия пучка и после, а также масса порошка m , осевшая на стенках экспериментального тракта до фильтра, и масса порошка на фильтре m_ϕ . Разница между массами материала мишени в сублиматоре до начала и после окончания испарения принималась за количество сформировавшегося в результате испарения порошка: $\Delta M = M_0 - M$. Для определения эффективности улавливания порошка из потока определялась доля, которую составляет масса порошка, собранного с фильтра, к массе, которая покинула реактор, но не осела на стенках тракта до фильтра: $m_\phi / (\Delta M - m)$. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Эксперимент состоял из трех этапов. Первый длился 30 минут и в его начале устанавливался новый фильтр. На втором этапе испарение длилось также 30 минут и

Таблица 1

Данные по изучению эффективности фильтрации наночастиц

Этап эксперимента	$\Delta M = m$, г	$M_{ф.г}$	Эффективность, %
1	36	23	64
2	35,1	26,2	75
	34,3	25,4	74
	34,1	25,9	76
	34,4	25,8	75
3	26,1	24	92
	25,8	23,6	91,5

использовался тот же фильтр, но механически очищенный от нанопорошка. Третий этап включал в себя две стадии испарения. Первая стадия была аналогична второму этапу — частицы нанопорошка оседали на фильтр, который был механически очищен от нанопорошка. После этого эксперимент прекращался, проводился визуальный осмотр, реактор охлаждался до комнатной температуры, но фильтр не очищался. В ходе второй стадии частицы нанопорошка уже улавливались фильтром, покрытым плотной структурой из агломератов порошка. На всех этапах испарение материала происходило в одинаковых режимах воздействия электронным пучком ($W = 49$ кВт, $t = 30$ мин) и при прочих равных условиях эксперимента.

Для первого этапа эффективность улавливания составила около 64 %, т.е. около 36 % порошка преодолели фильтр и были унесены далее потоком отводящих газов. Механическая очистка фильтра при его подготовке ко второму этапу не позволила полностью удалить наночастицы из волокон ткани. Эффективность фильтрации на втором этапе выросла до 75 ± 2 %. Многократное повторение этого этапа подтвердило высокую повторяемость данного результата как по эффективности, так и по общему количеству снимаемого с фильтра нанопорошка (34 ± 1 г.). Повышение эффективности в сравнении с первым этапом демонстрирует важность первичного «насыщения» волокон ткани частицами порошка для процесса фильтрации.

Целью третьего этапа являлась проверка влияния сформированного на поверхности фильтра плотного слоя агломератов порошка на эффективность фильтрации. Первая стадия третьего этапа полностью аналогична второму этапу, в котором наблюдалась хорошая повторяемость результатов поэтому корректность проведения первой стадии третьего этапа подтверждалась лишь визуальным осмотром элементов экспериментального тракта при нормальном функционировании всех систем в процессе его проведения. Оценка количества осевшего на фильтре нанопорошка в результате второй стадии третьего этапа проводилась путем вычитания из общих результатов третьего этапа характерных для второго этапа величин (из общего количества собранного на третьем этапе с фильтра нанопорошка вычиталось 34 г.). В результате эффективность фильтрации на второй стадии третьего этапа возросла (до 92 %) при некотором снижении количества нанопорошка, скопившегося на фильтре на этой стадии (26 г в сравнении с 34 г на втором этапе, аналогичном первой стадии третьего этапа, за 30 минут воздействия электронным пучком). Очевидно, что сформированный плотный слой агломератов на поверхности фильтра значительно повысил эффективность фильтрации. Однако такая система обладает и повышенным газодинамическим сопротивлением, что привело к торможению общего газового потока через систему и выразилось в снижении общего количества уносимых газовым потоком из сублиматора продуктов испарения.

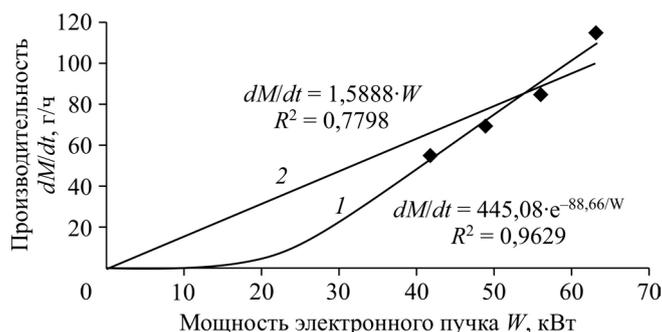


Рис 3. Зависимость производительности процесса получения наноразмерного порошка оксида иттрия dM/dt от мощности электронного пучка W (темные символы) и ее аппроксимация двумя способами. 1 — экспоненциальная аппроксимация, 2 — линейная аппроксимация.

3.4. Производительность

В ходе экспериментов расход потока отводящих газов не менялся, так как экспериментально значимое снижение его величины приводило к резкому уменьшению производительности. По этой причине было исследовано влияние на производительность только мощности электронного пучка. В экспериментах стадия подъема мощности всегда длилась 6 минут, достигая максимального значения. Далее проходило испарение в течение одного часа. Затем сравнивалась производительность в зависимости от максимального значения мощности электронного пучка. График на рис. 3 демонстрирует естественную тенденцию к увеличению производительности с ростом мощности электронного пучка.

Однако стоит сделать два замечания относительно корректности полученных о производительности данных в связи с результатами исследования фильтрации, освещенными в предыдущем подразделе. Во-первых, многократное использование одного и того же фильтра не влияет на повторяемость результатов производительности, что было продемонстрировано на втором этапе изучения фильтрации. Этот момент положительно характеризует полученные результаты. Во-вторых, количество накопившегося на фильтре нанопорошка влияет на качество фильтрации и скорость набора нового нанопорошка, что было продемонстрировано на третьем этапе изучения фильтрации. Это означает, что для более и менее производительных режимов на фильтре оказывается различная доля действительно синтезированного в сублиматоре нанопорошка. К сожалению, полученный объем данных не позволяет исключить методологическую ошибку. В дальнейших работах этому моменту будет уделено отдельное внимание.

3.5. Феномен формирования полой структуры

При испарении оксида иттрия в рассматриваемых экспериментах было обнаружено явление сложного характера: при обследовании сублиматора после проведения экспериментального цикла из расплава навстречу пучку электронов сформировалось трубчатое образование (рис. 4а). Предлагается следующая гипотеза для объяснения данного феномена.

Прежде всего, следует указать на особенность установки, генерирующей использующийся в качестве источника нагрева электронный пучок. Прекратить мгновенно воздействие электронного пучка на испаряемый материал невозможно. Этот процесс занимает около 30–40 секунд. Вероятно, расплав имеет достаточно высокую теплопроводность для того, чтобы кристаллизация его поверхности успела начаться до полного

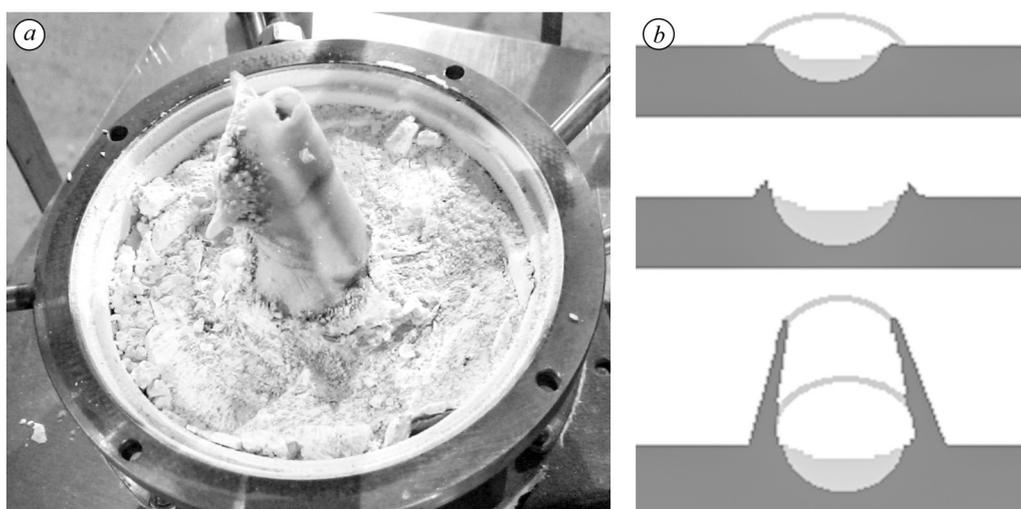


Рис. 4. Фотография (а) и схема (b) формирования полой структуры оксида иттрия.

прекращения воздействия на него электронного пучка (данное предположение нуждается в дополнительных работах по моделированию процесса). При этом кристаллизация не может затронуть центральную область, непосредственно подверженную воздействию электронного пучка, где продолжается локальное кипение материала. В результате капли расплава из центральной области попадают на уже затвердевшую его поверхность за пределами центральной области. Однако более интенсивный вынос жидкого материала центральной области на твердую поверхность за ее пределами по мнению авторов обусловлен иной особенностью используемого в методе источника нагрева.

Энергетические потери электронов при проникновении в толщу материала носят неравномерный характер с максимумом на некотором удалении от поверхности. Для использованного в экспериментах электронного пучка максимум выделения энергии находится на расстоянии 2–3 мм от поверхности расплава оксида иттрия. Пары вещества формируют пузырь под поверхностью расплава. Разрушение пузыря происходит с выносом жидкого материала из центральной области на затвердевшую поверхность за пределами данной области. Этот материал затем также охлаждается и затвердевает, формируя «корону» вокруг центральной области. Многократное повторение такого процесса по мере прекращения воздействия электронного пучка на материал и приводит к формированию трубчатого образования навстречу движению пучка электронов. Схема процесса приведена на рис. 4b. Внутренняя поверхность сформированного таким образом канала фактически соответствует геометрической границе области концентрации основной части мощности электронного пучка.

3.6. Характеристики полученного нанопорошка оксида иттрия

Процесс получения нанопорошка носит комплексный характер, заключающийся в испарении исходного материала, которое сопровождается его разложением [16], и дальнейшем синтезе наночастиц из газовой фазы. В этой связи первостепенный интерес вызывает фазовый состав синтезированного нанопорошка. Эксперименты проводились в кислородсодержащей среде (воздух), поэтому вполне ожидаемо, что полученный порошок представляет собой стабильный при высоких температурах оксид иттрия с наибольшей степенью окисления — Y_2O_3 . Согласно рентгенодифрактографическому исследованию нанопорошок является смесью двух фаз: основной моноклинной фазы β - Y_2O_3 (JCPDS № 47-1274) и моноклинной фазы Y_2O_3 (JCPDS № 44-399).

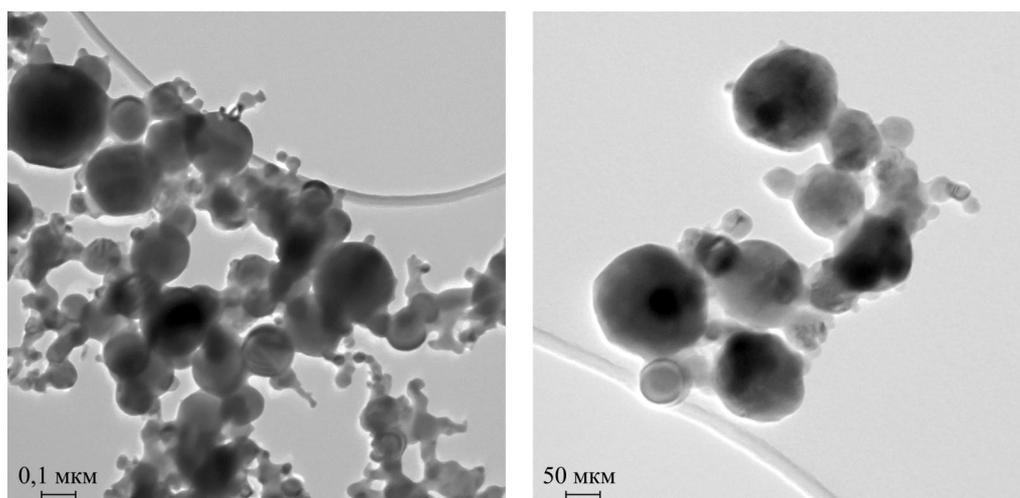


Рис. 5. ПЭМ-изображения наноразмерного порошка оксида иттрия.

Удельная поверхность нанопорошка составила $82 \text{ м}^2/\text{г}$, что позволяет дать экспресс-оценку характерному размеру частиц — он составляет около 40 нм. Более подробно геометрия частиц нанопорошка исследовалась по изображениям ПЭМ (рис. 5). Видно, что геометрия частиц близка к сферической. Отдельные крупные частицы могут достигать 200–250 нм, в то же время присутствуют и частицы размерами 10–20 нм. Однако доминирующий (средний) размер частиц составляет около 50 нм, что хорошо коррелирует с оценкой по данным об удельной поверхности.

При создании полифункциональных (особенно оптических) керамик большое значение имеют примеси в спекаемых порошках, сложно определяемые методом рентгенофазового анализа. Поэтому отдельно был определен элементный примесный состав исходного материала и полученного нанопорошка (табл. 2). Общее количество примесей в порошке не превышает 1 %, что является паспортным значением для выбранного

Таблица 2

**Концентрация основных примесей в исходном материале
и полученном нанопорошке**

Элемент	Содержание, ppm	
	Исходный материал	Нанопорошок
Gd	0,21	н/о
Ho	0,9	н/о
Lu	0,3	н/о
Mg	$2 \cdot 10^{-3}$	0,36
Sm	0,12	н/о
Tb	0,24	н/о
Tm	0,5	н/о
Yb	2,1	н/о
Zn	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Dy	2,4	н/о
Er	2,7	н/о
Si	$2 \cdot 10^{-2}$	0,22
Fe	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,12

материала для испарения. Видно, что в процессе получения произошло обогащение по таким элементам, как Fe, Si и Mg. Если предположить, что в исходном материале эти элементы находились в форме своих предельных оксидов Fe_2O_3 , SiO_2 и MgO , как и основной материал Y_2O_3 , то наблюдаемое обогащение нанопорошка вполне естественно, поскольку данные оксиды обладают меньшей температурой испарения (Fe_2O_3 — 1987 °С, SiO_2 — 2950 °С, MgO — 3600 °С), чем оксид иттрия Y_2O_3 (~ 4300), а потому имеет место своего рода возгонка этих элементов. В то же время это означает, что достаточно длительное испарение основного материала может приводить к его обеднению по более легкоплавким примесям (своего рода дистилляции). Таким образом, при достаточной длительности испарения возможен синтез высокочистого нанопорошка, что является одним из направлений для дальнейшего развития метода.

Заключение

В представленной работе синтезированы образцы нанопорошка оксида иттрия Y_2O_3 с химической чистотой более 98 % и удельной поверхностью 82 м²/г. Проведен рентгенофазовый анализ. Показано, что при продолжительной работе (более 30 минут) фильтр улавливает более 90 % наночастиц. Построена зависимость производительности установки от мощности пучка электронов, генерируемого ускорителем. Максимальная производительность в выполненной серии экспериментов составила 116 г/час. Проверена применимость модельной зависимости для описания производительности. Описан эффект образования полой структуры в зоне плавления.

Список литературы

1. **Hu Q., Tuck C., Wildman R., Hague R.** Application of nanoparticles in manufacturing // Handbook of Nanoparticles / ed. Aliofkhaezrai M Cham: Springer International, 2015. P. 1–53.
2. **Stark W.J., Stoessel P.R., Wohlleben W., Hafner A.** Industrial applications of nanoparticles // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 5793–5805.
3. **Bose P.P., Gupta M.K., Mittal R., Rols S., Achary S.N., Tyagi A.K., Chaplot S.L.** Phase transitions and thermodynamic properties of yttria, Y_2O_3 : Inelastic neutron scattering shell model and first-principles calculations // Phys. Rev. B. 84. 2011. P. 094301-1–094301-9.
4. **Xu S., Li J., Li C., Pan Y., Guo J.** Hot pressing of infrared-transparent Y_2O_3 -MgO nanocomposites using sol-gel combustion synthesized powders // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. 98, Iss. 3. P. 1019–1026.
5. **Yavetskiy R.P., Baumer V.N., Dulina N.A., Pazura Yu.I., Petrusha I.A., Tkach V.N., Tolmachev A.V., Turkevich V.Z.** An approach to $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ optical nanostructured ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32, Iss. 2. P. 257–260.
6. **Yavetskiy R.P., Baumer V.N., Danylenko M.I., Doroshenko A.G., Ogorodnikov I.N., Petrusha I.A., Tolmachev A.V., Turkevich V.Z.** Transformation-assisted consolidation of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanospheres as a concept to optical nanograined ceramics // Ceramics Int. 2014. Vol. 40, Iss. 2. P. 3561–3569.
7. **Yavetskiy R.P., Kosyanov D.Yu., Baumer V.N., Doroshenko A.G., Fedorov A.I., Matveevskaya N.A., Tolmachev A.V., Vovk O.M.** Low-agglomerated yttria nanopowders via decomposition of sulfate-doped precursor with transient morphology // J. Rare Earths. 2014. Vol. 32, Iss. 4. P. 320–325.
8. **Косьянов Д.Ю., Баумер В.Н., Явечкий Р.П., Возный В.Л., Кравченко В.Б., Копылов Ю.Л., Толмачев А.В.** Лазерная керамика $\text{Nd}^{3+}\text{:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: влияние размера частиц оксида иттрия на процесс реакционного спекания // Кристаллография. 2015. Т. 60, № 2. С. 328–335.
9. **Kosyanov D.Yu., Mateychenko P.V., Vorona I.O., Yavetskiy R.P., Tolmachev A.V.** Sintering trajectory of the $2,88\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0,12\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ powders of different sizes // J. Superhard Mater. 2015. Vol. 37, No. 1. P. 63–65.
10. **Ring T.** Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. Academic Press, 1996. 961 p.
11. **Syzrantsev V.V., Zavyalov A.P., Bardakhanov S.P.** The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2014. Vol. 72. P. 501–506.
12. **Сызранцев В.В., Зобов К.В., Завьялов А.П., Бардаханов С.П.** Присоединенный слой и вязкость наножидкостей // Докл. РАН. 2015. Т. 460, № 3. С. 290–292.

13. Завьялов А.П., Сызранцев В.В., Зобов К.В., Бардаханов С.П. Влияние агломерации на вязкость наножидкостей // Инж.-физический журнал. 2018. Т. 91, № 1. С. 123–132.
14. Пат. 2067077 РФ, МПК⁶ С 01 В 33/18. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В., Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А.; патентообладатель ООО «Бардаханов». № 94002568/26; заявл. 26.01.1994; опубл. 27.09.1996, Бюл. № 27.
15. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 7. С. 664–705.
16. Труфанов Д.Ю., Завьялов А.П., Лысенко В.И., Бардаханов С.П. Оценка парциального давления паров для различных оксидов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19, № 3. С. 369–374.

*Статья поступила в редакцию 1 июля 2019 г.,
после доработки — 19 ноября 2020 г.,
принята к публикации 16 декабря 2020 г.*