

На правах рукописи



КОРЧАГИН Алексей Иванович

**ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ
АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

**05.17.11 – Технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2003

Работа выполнена в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Бардаханов Сергей Прокопьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ

Бердов Геннадий Ильич

доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ

Суржиков Анатолий Петрович

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Защита диссертации состоится 7 октября 2003 года в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034 г.Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «____» «_____» 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Получение и исследование свойств высокодисперсных порошков различных материалов является актуальным разделом современной науки. Это обусловлено практической необходимостью создания новых материалов, что в ряде случаев возможно только с использованием порошкообразных составляющих.

Физико-химические свойства порошков, строение наночастиц и, как следствие, область их применения, во многом зависят от способа их получения. Поэтому идет совершенствование известных способов получения порошков, разрабатываются новые, такие как, лазерные, механохимические, плазмохимические, золь-гель метод, метод электрического взрыва проводников и т.д. Особое внимание уделяется разработке высокопроизводительных и, в то же время, экономичных и безопасных технологий производства нанопорошков. Существенными недостатками существующих промышленных технологий получения порошков диоксида кремния, являются использование химически активных, опасных и ядовитых веществ, неконтролируемые условия получения, проведение синтеза в несколько стадий. Производительность основной массы новых методов мала.

Одним из признанных методов получения порошков является испарение твердых неорганических веществ с последующей конденсацией, однако существующие источники мощного нагрева имеют низкий КПД, производительность, либо для их применения требуются специальные вакуумные камеры или неактивные газы, поэтому развитие электронно-лучевой технологии получения нанопорошков при атмосферном давлении является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 02-03-32-357 «Синтез, физико-химические и каталитические свойства нанопорошков на основе переходных металлов, оксидов и нитридов металлов», интеграционного проекта СО РАН №159 «Радиационная физико-химия и радиационные технологии наноразмерных материалов» и в соответствии с тематическими планами НИР Института ядерной физики им. Г.И.Будкера.

Целью настоящей работы являлась разработка основ электронно-лучевой технологии получения нано-размерных порошков диоксида кремния и других тугоплавких неметаллических материалов с использованием концентрированного пучка электронов энергией 1,4 МэВ, выпущенного в воздух при атмосферном давлении.

Научная новизна.

1. Впервые мощный концентрированный пучок электронов энергией 1,4 МэВ, выпущенный в атмосферу, использован для получения нанодисперсных порошков. Показана высокая стабильность процесса испарения тугоплавких материалов и возможность регулирования и поддержания скорости испарения в лабораторной установке от 2 мг/с до 200 мг/с, а в

экспериментальной - до 1,7 г/с при плотности мощности пучка от 10^3 до 10^5 кВт/см².

2. Установлено, что порошки диоксида кремния, полученные по электронно-лучевой технологии испарением кварца при атмосферном давлении, имеют средний размер частиц 30-200 нм, рентгено-аморфную структуру, а первичные частицы порошка имеют сферическую форму. При получении порошков по электронно-лучевой технологии обнаружено уменьшение содержания примесей по сравнению с исходным материалом.

3. Установлена зависимость размера частиц от условий испарения. Удельная поверхность порошков диоксида кремния в проточной испарительной камере составила от 20 до 50 м²/г (в зависимости от мощности пучка и скорости потока воздуха), а в открытой установке достигает 120 м²/г при увеличении расхода воздуха через испарительную камеру до 900 м³/ч и уменьшении скорости испарения до 0,5 г/с (при мощности пучка 50 кВт, плотности мощности менее 1 кВт/см² и расходе воздуха 900 м³/ч).

Практическая значимость работы.

1. Показано, что электронно-лучевой способ обладает высоким КПД. Для этого проанализирован энергетический баланс электронно-лучевой технологии и основные параметры процесса испарения тугоплавких соединений. Найдены источники потерь энергии: при прохождении пучка в воздухе ~3%, на тормозное рентгеновское излучение - менее 2% и с отраженными электронами ~10%. Экспериментально установлено, что затраты энергии на испарение диоксида кремния составляют 12,5 кВт·ч/кг при мощности ускорителя 50 кВт.

2. Разработаны и изготовлены лабораторные и экспериментальная установки для получения нанопорошков испарением тугоплавких материалов мощным пучком электронов в атмосфере воздуха.

3. Показано, что технологический процесс получения порошков диоксида кремния является непрерывным, экологически чистым, безотходным, в качестве сырья можно использовать минералы из природных месторождений без дополнительной обработки.

4. Приведены примеры практического применения полученных порошков диоксида кремния и показано, что они имеют потребительские свойства соответствующие промышленным аналогам - аэросилам – которые в настоящее время покупаются за рубежом. Изученные закономерности изменения среднего размера частиц, в зависимости от мощности пучка, размера пучка электронов и расхода воздуха, позволяют направленно управлять качеством порошков, что существенно расширяет возможности их применений.

5. Приоритет способа получения ультрадисперсной двуокиси кремния подтверждается патентом Российской Федерации № 2067077.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технология получения нанодисперсных порошков диоксида кремния и других тугоплавких неметаллических материалов испарением исходного

твёрдого вещества концентрированным пучком электронов в воздухе при атмосферном давлении с последующей конденсацией паров в виде порошка. Пучок генерируется промышленным ускорителем электронов ЭЛВ мощностью до 100 кВт, энергией электронов 1.4 МэВ, плотность мощности на поверхности материала может достигать 100 кВт/см².

2. Результаты экспериментального изучения влияния различных параметров на формирование спектра размеров частиц и на производительность способа.

3. Результаты исследования основных физико-химических и потребительских свойств полученных порошков диоксида кремния. Средний размер порошков от 30 до 200 нм в зависимости от контролируемых условий испарения.

4. Экспериментальная методика определения оптимальных режимов получения порошков оксидов в атмосфере воздуха, заключающаяся в установлении размера пучка, его мощности, управлении скоростью испарения, выборе конструкции тигля для удержания расплава тугоплавких веществ, создании протока воздуха для быстрого охлаждения и разбавления паров.

5. Комплексный методологический подход, включающий теплоэнергетические оценки, конструирование электронно-лучевых установок, экспериментальное исследование процесса испарения, исследование свойств порошков совместно со смежными организациями и анализ полученных результатов, как с научной, так и с практической точки зрения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на: 8 и 9-м Всероссийских совещаниях по применению ускорителей заряженных частиц в промышленности и медицине (Санкт-Петербург 1995, 1998); Межрегиональной конференции с международным участием "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры" (Красноярск, 1996); Научно-технической конференции "Физико-химические процессы в композиционных материалах и конструкциях" (Москва, 1996); IV Всероссийской конференции по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц (Томск, 1996); Международной конференции "Компьютерная разработка перспективных материалов и технологий (Байкальск, 1997); V, VI и VII международных конференциях по электронно-лучевым технологиям (Варна, 1997, 2000, 2003); IX Межнациональном совещании "Радиационная физика твёрдого тела" (1999, Севастополь); VI конференции "Акустика неоднородных сред" (Новосибирск, 2000); XIX конференции стран СНГ "Дисперсные системы" (Одесса, 2000); V Всероссийской конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем" (Екатеринбург, 2000); Научно-практической конференции материаловедческих обществ России "Новые конструкционные материалы" (Звенигород, 2000); Научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (Москва, 2000); Международном конгрессе (PARTEC) по технологиям

частиц (Нюрнберг, 2001); 12-ом Международном симпозиуме "Тонкие пленки в электронике" (Харьков, 2001); Международной конференции "Современные проблемы прикладной математики и механики: теория, эксперимент и практика" (Новосибирск, 2001); Международной конференции "Фундаментальные основы механохимической технологии" (Новосибирск, 2001); Международном симпозиуме "Новые перспективы в практике проектирования" (Кванджу, 2002); 13й Зимней школе по механике сплошных сред (Пермь, 2003), Научной сессии МИФИ-2003 (Москва, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, включая патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 98 наименований, изложена на 145 страницах машинописного текста и одного приложения на 5 листах, содержит 37 рисунков и 19 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования, перечислены основные результаты.

Первая глава посвящена обзору опубликованных работ по способам получения нанодисперсных порошков, методам исследования их свойств и основным применениям.

Рассмотрены основные способы получения порошков, такие как, метод газофазного синтеза, осаждение из растворов, электродуговой нагрев, плазмохимический метод, метод электрического взрыва проводников, вакуумные электронно-лучевые установки, лазерные методы испарения, механические методы.

Приведены обзорные сведения о применениях нанопорошков. Благодаря их уникальным свойствам, они могут использоваться практически во всех областях современной и перспективной техники и технологии. В больших объемах порошки применяются в пигментах и красителях, наполнителях полимерных композиций, в качестве усиливающего минерального наполнителя резин, как катализаторы, при создании твердых, износостойких и коррозионнозащитных покрытий, многокомпонентной керамики, металлокерамики, магнитных запоминающих устройств, фильтров для высокой очистки жидкостей и газов, полировальных паст, присадок к смазочным маслам, в медицинских и биологических препаратах и т.д.

Анализ литературы показывает, что данные о физико-химических и потребительских свойствах порошков, полученных испарением материалов пучком электронов в атмосфере воздуха, практически отсутствуют.

Во второй главе дана характеристика ускорителей серии ЭЛВ и устройства концентрированного выпуска пучка в атмосферу. Приведены данные о концентрированном пучке электронов.

Результаты данной работы получены на ускорителе ЭЛВ-6, который разработан Институтом ядерной физики им. Будкера СО РАН для

промышленных применений. Мощность пучка ускоренных электронов - до 100 кВт, энергия электронов - 1.4 МэВ.

Ускоренный пучок электронов выводится из высокого вакуума в среду с атмосферным давлением через систему дифференциальной вакуумной откачки, состоящей из трех ступеней. В каждой ступени вакуум понижается примерно на два порядка. Диаметр отверстия нижней выпускной диафрагмы около 2 мм (рис.1).

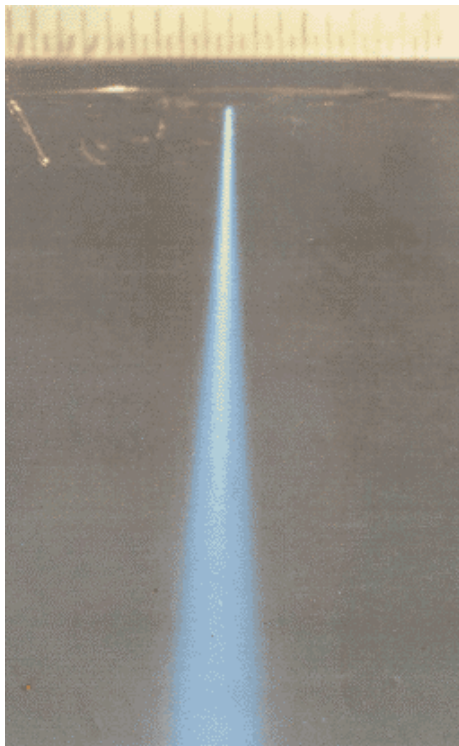


Рис.1. Фотография пучка электронов $E=1.4$ МэВ выпущенного в атмосферу воздуха.

Плотность тока по сечению пучка имеет нормальное гауссово распределение, а гауссов размер пучка r_0 связан с расстоянием h эмпирическим соотношением:

$$r_0(h) = 0.1 + 0.055 \cdot h + 0.0075 \cdot h^2.$$

Пучок расходится из-за рассеяния на воздухе. Расходимость зависит от вида газовой среды, давления и температуры. Характерным для высокотемпературных процессов является значительный нагрев воздуха и, как следствие, уменьшение плотности воздуха и размера пучка.

На рис.2 приведены графики средней удельной мощности пучка на плоской поверхности материала. Температура испарения диоксида кремния ($T_{\text{исп}}(\text{SiO}_2) = 2950^\circ\text{C}$) достигается при удельной мощности 0.5 кВт/см^2 , т.е. испарение кварцевого песка происходит при размещении его на расстояниях $h < 35 \text{ см}$ при полной мощности пучка 100 кВт.

Глубина проникновения электронов энергией 1.4 МэВ в твердое тело составляет от долей миллиметра до нескольких миллиметров в зависимости от вещества. Для энергий электронов от 0.7 до 15 МэВ имеется приближенная формула $R = (0.543E - 0.16)/\rho$, где R – пробег электронов в см, E – энергия электронов в МэВ, а ρ – плотность в г/см^3 . Для диоксида кремния $R = 0.26 \text{ см}$.

Основная доля кинетической энергии пучка бомбардирующих электронов превращается в теплоту, разогревающую вещество в области падения на него пучка на глубине проникновения.

Концентрированный пучок электронов в диапазоне энергий 1 - 1.4 МэВ является оптимальным для испарения тугоплавких веществ с целью получения порошков. Кроме высокой плотности мощности и эффективного преобразования электрической энергии в тепловую энергию, имеются следующие достоинства: малы потери энергии пучка в воздухе ($\sim 3\%$ при 20 см), низкие радиационные потери ($\sim 2\%$), потери с отраженными электронами на уровне 10% и отсутствие наведенной радиоактивности.

Процессы испарения можно проводить на расстояниях от выпускного устройства в широких пределах (5 - 30 см), что удобно при технологическом оформлении установок.

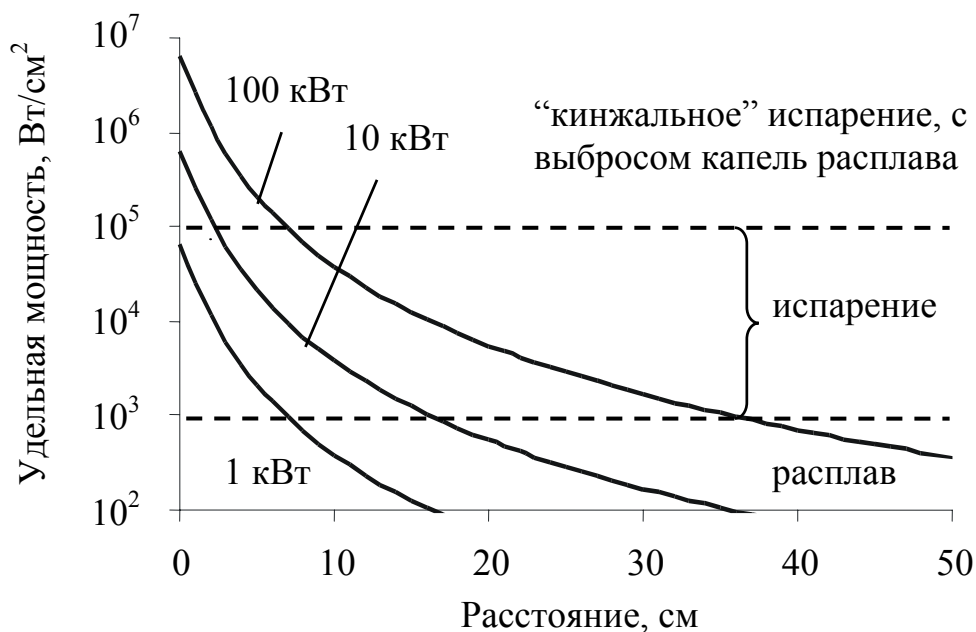


Рис.2. Зависимости средней удельной мощности от расстояния при различных значениях полной мощности пучка (1,10 и 100кВт) электронов.

В третьей главе представлены результаты разработки и реализации различных технологических схем получения нанопорошков. Проведена оценка теплоэнергетического баланса. Экспериментально изучено влияние различных параметров на удельную поверхность порошков и на производительность способа.

Для получения небольших количеств порошков была изготовлена лабораторная установка, на которой была отработана методика испарения диоксида кремния с различными скоростями испарения. Скорость испарения регулировалась с помощью изменения мощности пучка, площадь которого на поверхности материала была около 1 см². Для диоксида кремния при мощности пучка 1,2 кВт скорость испарения составила 2 мг/с, а при мощности пучка 7 кВт - 200 мг/с. Эта установка позволяет получать десятки граммов порошков оксидов с минимальными потерями исходного вещества.

Экспериментальная установка (рис.3.) предназначалась для испытаний различных вариантов испарительных камер в режиме большой мощности пучка, изучения влияния параметров на размеры частиц, проверки непрерывного способа улавливания порошков, а также для наработки опытных количеств порошков диоксида кремния с целью их практического применения и сравнения с промышленными аналогами порошков диоксида кремния (марок “белая сажа” и “аэросил”). В качестве сырья использовался кварцевый песок (содержание SiO₂ ≈ 93-98%).

Установка включает источник нагрева (ускоритель с системой концентрированного выпуска пучка), испарительную камеру, тракт

транспортировки газа из зоны нагрева, разбавления его воздухом и одновременного охлаждения, систем коагуляции, улавливания и сбора получающегося порошка. Устройство для коагуляции (коагулятор) выполнено в виде змеевика из трубы диаметром 20 см, длиной 50 м. При скоростях потока в коагуляторе 4 - 7 м/с (время пребывания частиц около 7-12 с) происходит коагуляция первичных частиц в конгломераты с размерами более 5 мкм, что и обеспечивает улавливание их циклоном.

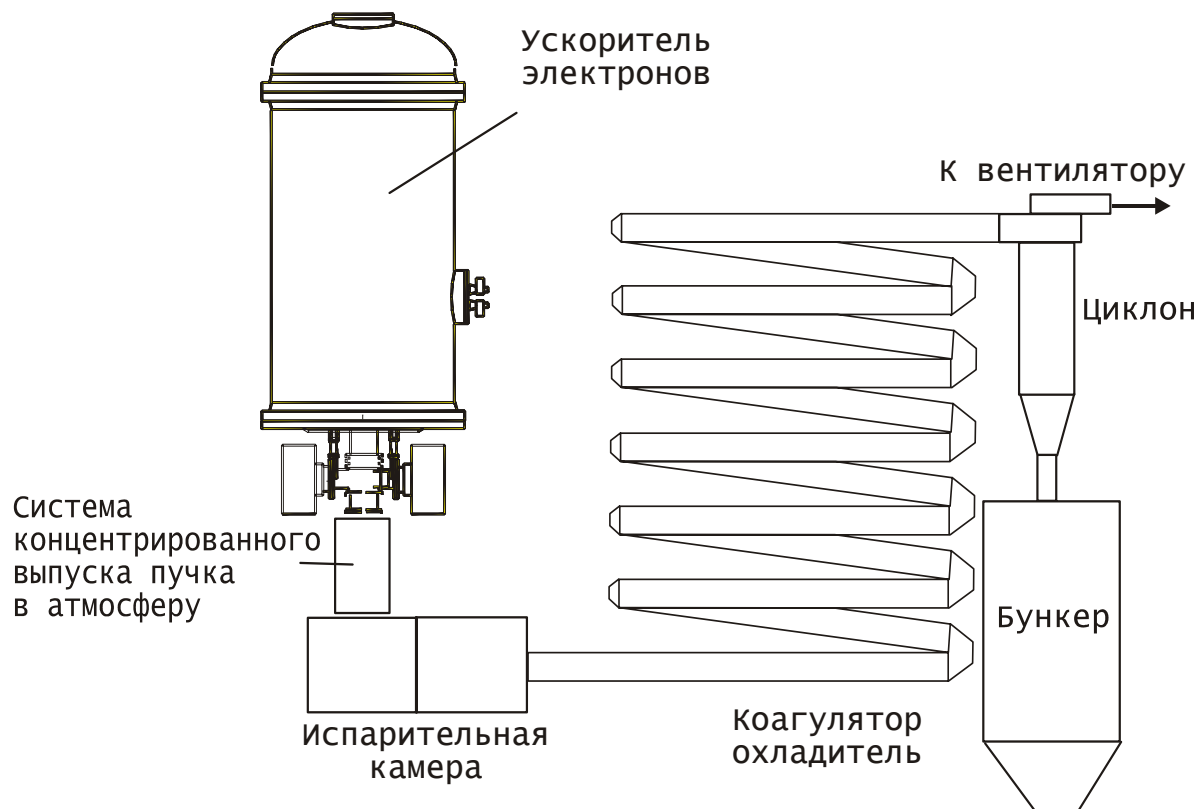


Рис.3. Схема экспериментальной установки.

Были проведены испытания трех вариантов испарительных камер. Первый вариант - открытый тигель, сложенный из огнеупорного кирпича, заполненный кварцевым песком и окруженный кожухом, из которого производилась откачка пылевоздушной смеси (рис.4.). Результаты проверки производительности приведены в таблице 1.

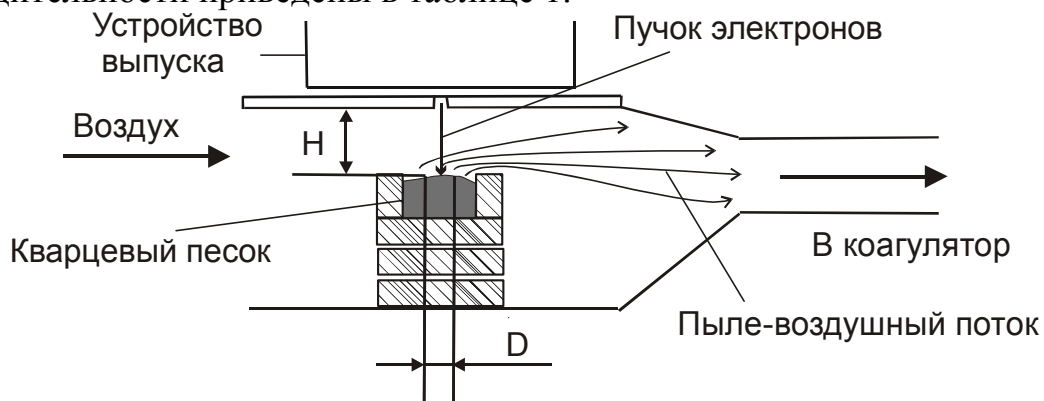


Рис.4. Схема экспериментов по проверке производительности в случае открытого тигля. **H** – расстояние от выпускного отверстия пучка до поверхности, **D** – диаметр зоны расплава.

Таблица 1

Производительность при испарении кварцевого песка в зависимости от расстояния до выпуска **H** при мощности пучка 50 кВт.

H, см	D, см	Производительность, кг/час
10	5	4,8
15	6	3,6
20	8	2,4

Для кварца $Q_{уд} = 13.3$ кДж/г, и теоретическая производительность в отсутствие тепловых потерь должна составить 13.5 кг/час при мощности пучка 50 кВт. Следовательно КПД составляет 18-36% и сильно зависит от размера зоны расплава, с площади которой при температуре около 3000°С идут большие потери тепловым излучением. Вторым источником тепловых потерь является сильный нагрев воздуха, которым производится откачка пыли.

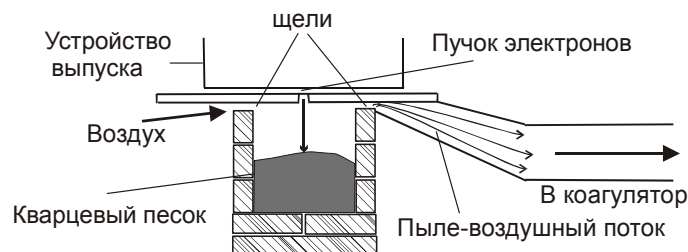


Рис.5. Схема экспериментов по проверке производительности в случае полузакрытого тигля. Начальное расстояние до материала 15см.

Во втором варианте испарительной установки у тигля (рис.5) были установлены теплозащитные стенки и отсутствовала принудительная подача воздуха в зону испарения. Вся система была окружена кожухом, пары выходили из щелей между тепловым экраном, защищающим КВП, и стенками, захватывались воздухом и поступали в систему коагуляции и пылеулавливания. В квазинепрерывном режиме производительность составила 6 кг/ч при мощности в пучке 50 кВт. Загрузка реактора исходным материалом была периодическая, по 2 кг. При мощности, потребляемой от сети, 75 кВт, затраты на испарение кварцевого песка составили 12,5 кВт·ч/кг, КПД от мощности пучка - 45%. Можно ожидать, что в непрерывном случае производительность будет больше 6 кг/ч. Расчетная производительность при номинальной мощности ускорителя 100 кВт должна достичь 20 кг/ч.

Третьим вариантом была проточная испарительная установка (рис.6.). В этом случае тигель полностью был окружен теплоизолирующими стенками, в которых имелись отверстия для протока воздуха и принудительной откачки пылевоздушной смеси. На данной установке проведены эксперименты по изучению влияния скорости потока для разбавления паров воздухом и мощности пучка на удельную поверхность получаемого порошка.

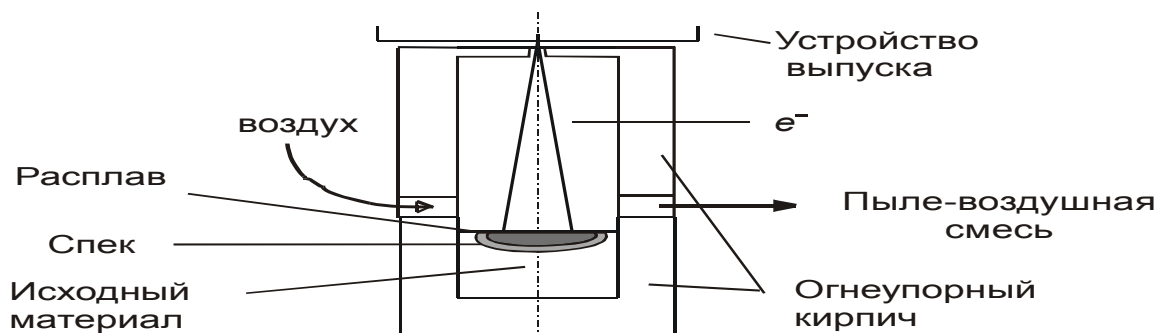


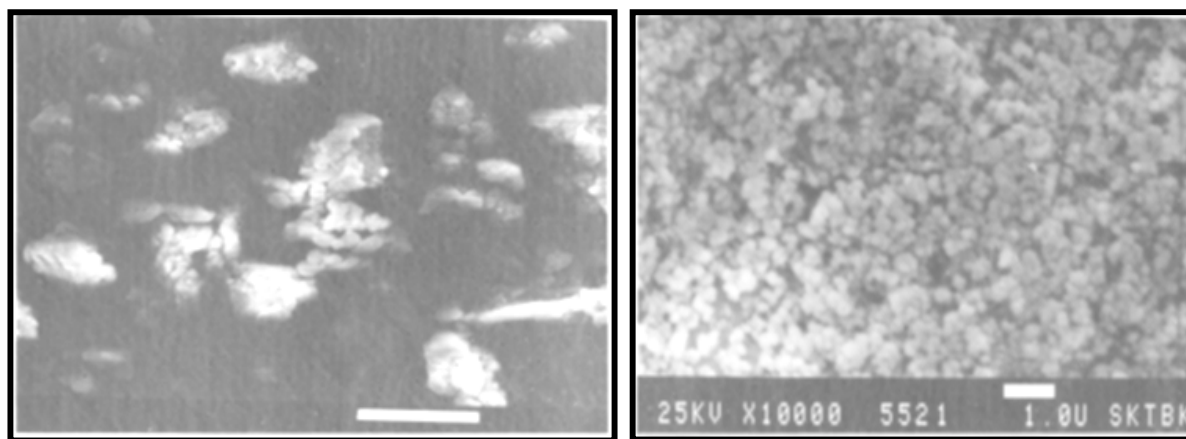
Рис.6. Схема проточной испарительной установки.

Удельная поверхность, измеренная по методу БЭТ, в экспериментах с проточной испарительной установкой при скоростях продувки 10 – 40 л/с составила от 18 до 35 м²/г, а в экспериментах с открытым и полузакрытым тиглем при потоке воздуха 900 м³/ч (250 л/с) – 120 м²/г.

В четвертой главе приведены результаты изучения химико-физических свойств диоксида кремния, полученных по электронно-лучевой технологии, и сравнение их с промышленными аналогами.

При испарении кварцевого песка получается порошок белого цвета с насыпной плотностью 0,05 г/см³. Размер, форму и морфологические особенности частиц исследовали методом электронной сканирующей микроскопии на приборе JSM-35C (Япония).

Показано, что как все промышленные образцы, так и экспериментальные, представляют собой конгломераты (рис.7,а.), состоящие из более мелких частиц (рис.7.б.). Размер конгломератов - десятки мкм, размер отдельных частиц 10÷500 нм. При сравнении микрофотографий экспериментальных и промышленных образцов не



а) увеличение 220

б) увеличение 10000

Рис.7. Микрофотографии экспериментального порошка диоксида кремния, полученного испарением кварцевого песка в атмосфере воздуха.

При большом увеличении на микрофотографии рис.8 видно, что форма частиц порошка, полученного электроннолучевым способом, сферическая. Это свидетельствует о жидко-капельном механизме испарения, и связано с тем, что основной нагрев ускоренными электронами идет в приповерхностном слое расплава, на глубине 1-2 мм. Размер образующихся

частиц, возможно, зависит от природы материала, поскольку испаряются кластеры с размерами не менее 10 нм с сохранением ближних межмолекулярных связей, которые обретают сферическую форму из-за поверхностного натяжения.

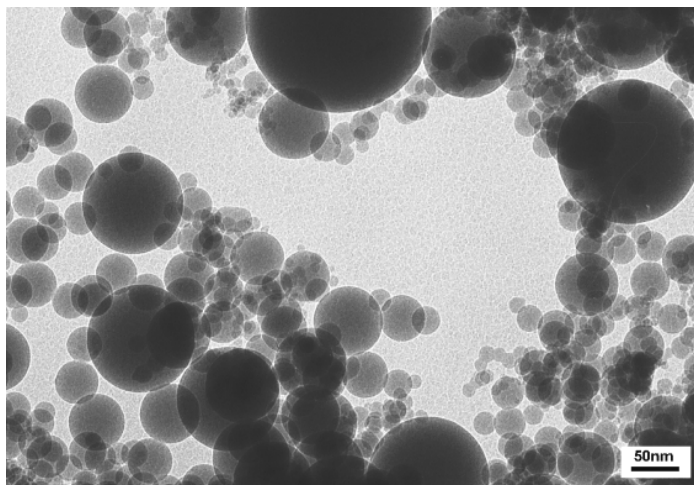


Рис.8. Микрофотография порошка диоксида кремния.

Рентгенографическое исследование образцов проведено на дифрактометре ДРОН-3М (R-192 мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) в области углов 2θ от 5 до 65 градусов. Образцы для исследования готовили тонким слоем на полированной стороне кюветы из плавленого кварца. Рентгенограмма исходного песка, использованного для получения образцов показала, что практически все рефлексy относятся к кристаллическому кварцу (номер карточки POF 3-01161).

Интенсивность, отн.ед.

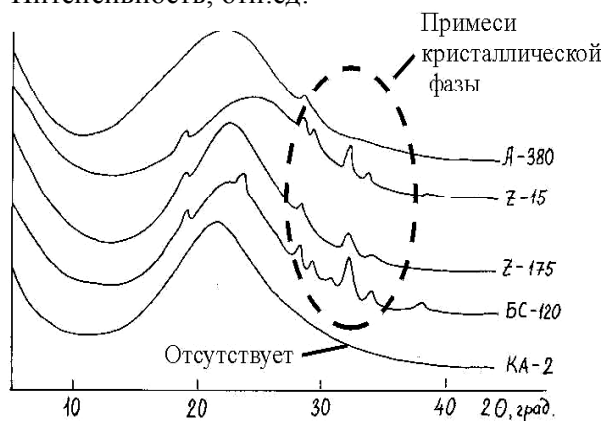


Рис.9. Результаты рентгенофазового анализа: А-380, Z-15, Z-175, БС-120 - промышленные порошки; КА-2 – порошок, полученный электронно-лучевым способом.

На рентгенограммах всех промышленных образцов (рис.9.) обнаружены слабые дифракционные отражения с положениями 28,1; 29,1; 32,26 градусов, относящиеся к примеси кристаллической фазы (одной и той же во всех случаях). В рентгенограммах экспериментально полученных образцов серии КА дифракционных линий каких-либо примесей не обнаружено. Этот факт свидетельствует о том, что полученные в настоящей работе образцы являются более аморфными, чем образцы промышленных порошков.

Для анализа основного состава, т.е. содержания SiO_2 в порошках использовался метод рентгеновского микрозондового анализа (РСМА) Исследование образцов проводили на микрозонде SX-50 (Франция). Метод РСМА основан на возбуждении эмиссионного характеристического

рентгеновского излучения атомов остро сфокусированным электронным пучком. Рентгеновское излучение от образца фиксируется спектрометром, состоящим из кристалла-монокроматора и пропорционального газонаполненного детектора. Выбор определенной длины волны осуществляется механически - поворотом кристалл-монокроматора.

Качественный анализ песка показал наличие в нем кремния, кислорода, калия, алюминия, железа, титана, никеля, германия, марганца, а качественный анализ порошка показал наличие в нем лишь трех элементов кремния, кислорода и калия. Это свидетельствует о том, что при получении порошков по электронно-лучевой технологии происходит уменьшение содержания примесей по сравнению с исходным сырьем.

Количественный анализ экспериментального образца порошка, проведенный в разных точках таблетки, показал, что содержание кремния в них составляло 44,2-45,5 мас.%, следовательно, содержание SiO_2 находится в области 94,7-97,5 мас.%. Данные цифры показывают, что массовая доля SiO_2 в экспериментальных образцах порошка является более высокой, нежели у отечественных порошков БС-100 (86%) и БС-120 (87%) и приближается к величинам для зарубежных: Т-73 (99%); Z-85 (98%); Z-175 (98%).

Для определения примесного состава проводили полуколичественный спектральный анализ песка и полученного из него порошка. Полученные данные приведены в табл.2. Как видно, основными примесями в песке являются железо, магний, алюминий, кальций, титан, а в образце порошка - железо, кальций, алюминий, натрий.

Таблица 2

Данные спектрального анализа, мас.%

Элемент	Содержание в песке	Содержание в порошке	Элемент	Содержание в песке	Содержание в порошке
Fe	0,1	0,1	Ti	0,03	0,03
Ca	0,05	0,03	Cr	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Al	<1,0	<1,0	Na	0,01	0,05
Cu	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Zr	0,02	Н/О
Mg	0,1	$5 \cdot 10^{-4}$	V	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mn	0,003	0,001			

Элементы Zn, Bi, As, Cd, Nb, Sb, Mo, Sn, Pb, Ni - н/о (ниже $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}\%$)

Приведенные данные подтверждают вывод о снижении содержания примесей в порошке по сравнению с исходным песком.

Термостабильность, наличие поверхностных гидроксильных групп и фазовых превращений определяли дериватографическим методом на приборе "Дериватограф" модели ОД-103 (Венгрия). Дериватографический анализ экспериментального образца показал, что при нагревании на воздухе до 1000°C никаких фазовых превращений не наблюдалось. Потерь массы также не наблюдалось, что в пределах чувствительности метода свидетельствует о дегидроксилированной поверхности образца.

В пятой главе проведен анализ применения получаемых нанопорошков диоксида кремния в промышленности, рассмотрена перспектива практического использования результатов исследования.

Были получены отзывы о потребительских свойствах полученных порошков диоксида кремния от различных исследовательских и промышленных организаций. Было проверено, что испытываемые нанопорошки могут быть использованы в ряде производств.

Порошок двуокиси кремния был испытан в качестве заменителя аэросила А-380 в производстве красок и эмалей в качестве стабилизатора, препятствующих расслаиванию дисперсии и выпадению твердых частиц в осадок при хранении. В рецептуру пентафталевой эмали было введено 0.3% порошка от массы эмали. В результате хранения в течение трех месяцев эмалевая дисперсия сохранила свое первоначальное состояние.

Был испытан образец порошка в качестве усиливающего минерального наполнителя в стандартных рецептурах резин на основе каучуков СКС-30 АРКНП и СКИ-3С, наиболее широко используемых при производстве товаров народного потребления. По уровню упрочняющей активности опытный порошок соответствовал белой саже БС-50, а в рецепте с СКИ-3С даже несколько превосходил её. Например, условная прочность вулканизаторов наполненных белой сажой БС-50, составляла 19.5-20.5 МПа, а с опытным наполнителем 22.5-24.1 МПа, сопротивление раздиру у контрольных вулканизаторов при временах вулканизации 5 и 7 мин составляло 22 и 38 кН/м, а у опытных 55 и 65 кН/м.

На стадии полимеризации при переработке полиэтиленоксида в качестве диспергатора, предотвращающего спекание полимера и способствующего повышению дисперсности и измельчаемости его, испытанный порошок показал свойства, соответствующие аэросилу А-380.

По свойствам порошки подходят для производства кабельного пластиката в качестве наполнителя, повышающего износостойкость и диэлектрические свойства, для производства зубных паст в качестве полирующего и загущающего агента, основного компонента новых керамик, при производстве химических средств защиты растений, лекарственных препаратов, в пеногасителях и др. Из этого можно сделать вывод, что в наиболее массовых применениях возможна замена аэросила порошком диоксида кремния, полученным по электронно-лучевой технологии.

Исследованы характеристики нанопорошков диоксида кремния в сопоставлении с требованиями на промышленные порошки, выпускаемые в соответствии с ГОСТ 18307-78 (Белая сажа) и ГОСТ 14922-77 (Аэросил). Полученные порошки превосходят по своим характеристикам белые сажи БС-30 и БС-50, а аэросилам уступают в удельной поверхности и по содержанию основного вещества (второй параметр легко поднять, используя чистое сырье). Отличительными особенностями являются: отсутствие хлора и фтора, нейтральность водной вытяжки и низкие значения потери массы при прокаливании.

Имеется перспектива промышленного внедрения технологии для получения порошков оксидов, поскольку: налажен массовый выпуск мощных ускорителей электронов в ИЯФ СО РАН, производительность испарения составляет десятки килограммов в час, опробованы промышленные способы охлаждения, коагуляции и улавливания порошков, имеется возможность на одной установке производить нанопорошки разных оксидов. Технологический процесс получения порошков диоксида кремния является непрерывным, экологически чистым, безотходным.

В главе приведены данные о природных месторождениях чистых кварцевых песков Тюменской области, Красноярского края и Бурятии, которые могут быть использованы без дополнительной обработки в качестве сырья для производства порошков диоксида кремния.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые на ускорителе электронов ЭЛВ с концентрированным пучком электронов получены рентгено-аморфные нанодисперсные порошки диоксида кремния испарением кварцевых песков в атмосфере воздуха.

2. Установлено, что электронно-лучевая технология является эффективным средством получения нанодисперсных порошков оксидов размером частиц 30-200 нм и удельной поверхностью более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и обеспечивает воспроизводимость получаемых порошков по качеству. Данный результат достигается за счет непрерывного испарения пучком ускоренных электронов твердого сырья с заданной скоростью от 2 до 1700 мг/с и контролируемого разбавления паров воздухом.

3. Обнаружена зависимость размера частиц от условий испарения. Удельная поверхность в проточной испарительной камере составила от 20 до $40 \text{ м}^2/\text{г}$ (в зависимости от мощности пучка и скорости потока воздуха), а в открытой установке достигает $120 \text{ м}^2/\text{г}$ (при мощности 50 кВт, плотности мощности менее 1 кВт/см^2 и расходе воздуха $900 \text{ м}^3/\text{ч}$).

4. Результаты электронной микроскопии показали, что форма частиц полученных порошков сферическая. Это обусловлено, по всей видимости, жидко-капельным механизмом испарения, и связано с тем, что основной нагрев ускоренными электронами идет в приповерхностном слое расплава, на глубине 1-2 мм. Размер образующихся частиц, возможно, зависит от природы материала, поскольку испаряются кластеры с размерами не менее 10 нм с сохранением ближних межмолекулярных связей.

5. Проведен оценочный анализ энергетического баланса электронно-лучевой технологии и определены основные параметры процесса испарения тугоплавких соединений.

6. Адаптирована система выпуска электронного пучка к процессам высокотемпературного испарения. При этом системы ускорения и выпуска пучка полностью развязаны с технологическим процессом и решены задачи защиты от высокой концентрации пыли и от мощного теплового излучения.

7. Обоснован выбор оптимального варианта испарительной установки для дальнейшей реализации технологии в промышленном масштабе.

8. Химический состав порошков диоксида кремния соответствует химическому составу исходного сырья, а в отличие от промышленных марок порошков диоксида кремния, в них полностью отсутствует хлор и фтор.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Пат. № 2067077. РФ. С 01 F 33/18. Способ получения ультрадисперсной окиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная окись кремния / Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А., Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В. - № 94002568/26; Заяв. 26.01.94; Оpubл. 27.09.96. Бюлл. №27.

2. Белов А.Н., Вайсман А.Ф., Голковский М.Г., Корчагин А.И., Лаврухин А.В., Петров С.Е., Фадеев С.Н. Разработка технологических процессов на экспериментальной установке с ускорителем ЭЛВ-6 // Тез. докл. 8-го Всероссийского совещания по применению ускорителей заряженных частиц в промышленности и медицине.- С-Пб., 1995. - С.91-92.

3. Вайсман А.Ф., Голковский М.Г., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Петров С.Е., Фадеев С.Н., Салимов Р.А. Технологические применения мощных ускорителей электронов с выводом в атмосферу сфокусированного электронного пучка // Тез. докл. IV Всерос. Конф. по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. - Томск, 1996. - С.244-246.

4. Vaisman A., Golkovski M., Korchagin A., Kuksanov N.K., Lavruhin A., Petrov S., Salimov R., Fadeev S. Technological applications of industrial electron accelerators of ELV series // 5th International Conference on Electron Beam Technologies. - Varna, Bulgaria, 1997. - P.342 -347.

5. Салимов Р.А., Куксанов Н.К., Петров С.Е., Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В., Воронин А.П., Ляхов Н.З. Получение ультрадисперсных материалов в мощном пучке ускоренных электронов // Тез. докл. 9-го Всерос. сов. по применению ускорителей заряженных частиц в промышленности и медицине, С-Пб. - М: 1998. - С.38.

6. Fadeev S.N., Golkovski M.G., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavruhin A.V., Petrov S.E., Salimov R.A., Vaisman A.F. Technological applications of BINP industrial electron accelerators with focused beam extracted into atmosphere // Radiation Physics and Chemistry.- 2000.- V.57.- P.653-655.

7. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н. Способ получения нанодисперсных порошков пучком ускоренных электронов // Дисперсные системы: Тез. докл. XIX конф. стран СНГ. – Одесса: Астропринт, 2000.- С.18-19.

8. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н. Получение нанодисперсных порошков пучком ускоренных электронов в атмосфере воздуха //Физикохимия ультрадисперсных систем: Мат. V Всерос. конф. - М.: МИФИ, 2000.- С.71-72.

9. Бардаханов С.П., Корчагин А.И. Получение нанодисперсных порошков на промышленном ускорителе электронов и материалов на их основе. Новые конструкционные материалы // Мат. научно-практической конф. материаловедческих обществ России. - М., 2000. - С.105-107.

10. Бардаханов С.П., Корчагин А.И. Получение нанодисперсных порошков для керамических материалов на ускорителе электронов // Научно-практическая конференция «Керамические материалы: производство и применение». – М., 2000. - С.81-82.

11. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н. Получение нанодисперсных порошков в мощном пучке ускоренных электронов // Сборник докладов 4-го Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование». -Украина, Харьков, 2001. - С. 447-449.

12. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A.V., Fadeev S.N., Salimov R.A. Fine particle production by electron beam in air // International Congress for Particle Technology. PARTEC 2001. Abstracts. - Nuremberg, Germany, 2001.- P. 103.

13. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н. Получение нанодисперсных порошков пучком ускоренных электронов в атмосфере воздуха // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. трудов V Всерос. конф. - Екатеринбург: УрО РАН, 2001. - Ч. 1- С.64-68.

14. Корчагин А.И. Новый способ получения нанодисперсных порошков // Динамика сплошной среды. - Новосибирск, 2001. –Вып. 117. Акустика неоднородных сред. - С.133-138.

15. Lyakhov N.Z., Korchagin A.I., Lavrukhin A.V., Kuksanov N.K., Fadeev S.N., Bardakhanov S.P. Radiation technologies of oxide nanoparticles production // International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies". Abstracts. -Novosibirsk, 2001. - P. 39.

16. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I. Nanopowder Production by Electron Beam in Air // Joint Symposium between Sister Univrsities in Mechanical Engineering "Advanced Studies in Mechanical Engineering". – Korea: Yengnam University Press, 2002. - P.205-208.

17. Korchagin A.I., Kuksanov N.K.,Lavrukhin A.V, Fadeev S.N., Salimov R.A., Bardakhanov S.P., Goncharov V.B., Suknev A.P., Paukshtis E.A., Zaikovskii V.I., Bogdanov S.V. and Bal'zhinimaev B.S.. Nano-powder of metal production by electron beam of ELV accelerator // Proceedigs of the 7-th International Conference on “Electron beam technologies”.- Varna, Bulgaria, 2003.-P.576-581.

18. А.И. Корчагин, Н.К. Куксанов, А.В. Лаврухин, Р.А. Салимов, С.Н. Фадеев. Устройство для радиационно-термического высокотемпературного газового синтеза на основе ускорителя электронов // Вестник «Радтех-Евразия». –М.-Новосибирск, 2002.- С.29-34.