ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-Mg-O B СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

<u>И.И. ШАНЕНКОВ^{1,2}</u>, А. НАСЫРБАЕВ², Ю.Л. ШАНЕНКОВА², Д.С. НИКИТИН² ¹Тюменский государственный университет ²Национальный исследовательский Томский политехнический университет E-mail: <u>i.i.shanenkov@utmn.ru</u>

Конструкционные материалы занимают важнейшее место в промышленности, и от их совершенствования зависит технологическое развитие различных отраслей человеческой деятельности. К наиболее распространенным металлическим конструкционным материалам относится алюминий, а также соединения и сплавы на его основе [1], которые применяются повсеместно, включая электроэнергетику, аэрокосмическую промышленность, строительство, тяжелое машиностроение и т. д. [2–4]. Помимо чистых металлов и сплавов, интерес вызывают и оксиды на их основе, особенно дисперсные порошки, которые также находят широкое применение в самых разных областях, от медицины и фотокатализа до твердой и сверхтвердой керамики с улучшенными физико-механическими свойствами [5, 6].

Основными способами получения оксидов указанных металлов являются химические процессы, предполагающие применение внешнего теплового воздействия в присутствии окислителя, которым в основном является кислород, как атмосферный, так и технический [7]. Тем не менее, реакция окисления потенциально может быть реализована при использовании углекислого газа CO₂, разложение которого приводит к образованию молекул CO и O₂. Таким образом, CO₂ можно рассматривать как дешевый и мягкий окислитель для производства продуктов с добавленной стоимостью в виде оксидов металлов. Однако проблема его применения заключается в необходимости разрыва связей молекулы CO₂, что требует большого количества энергии [8] и является главным ограничивающим фактором.

Известно, что плазменные методы могут быть использованы для конверсии CO₂ во вторичные газовые и жидкие продукты [9, 10]. Однако они не предполагают синтеза различных материалов в кристаллическом виде, что представляется гипотетически возможным и практически значимым для получения широкого спектра оксидов металлов с использованием CO₂ в качестве газообразного прекурсора. В данной работе продемонстрирована возможность получение мелкодисперсных порошков системы Al-Mg-O в высокоэнергетической плазме электроэрозионного дугового разряда, протекающего в среде CO₂, который играет роль газообразного прекурсора и источника кислорода. Максимальная степень конверсии CO₂ достигала практически ~15 %. Кроме того, продемонстрирована возможность использования синтезированных ультратонких материалов в качестве сырья для получения функциональных объемных материалов.

Синтез и получение дисперсных материалов системы Al-Mg-O осуществлялся при распылении импульсной высокоскоростной струи эрозионной плазмы в пространство камеры-реактора, заполненное углекислым газом при стандартных условиях. Схематическое изображение процесса и системы представлены на рисунке 1.

Генерация эрозионной плазмы коаксиальным магнитоплазменным ускорителем – уникальным устройством для создания сильноточных (> 10^5 A) дуговых разрядов и их ускорения до скоростей ~1 км/с. Электропитание осуществлялось от емкостного накопителя энергии в многоимпульсном режиме (4 шт., время задержки между импульсами – 1 мс). Наработка металлических компонентов (Al, Mg) осуществлялась путем электроэрозии с внутренних стенок электрода-ствола при взаимодействии с разогретой плазменной струей, ускоряющейся в коаксиальной системе. Поскольку был выбран сплав AMr5M с содержанием Mg до 5 %, то генерируемая плазменная струя на выходе из ускорителя представляет собой поток ионизированного алюминия и магния, которые вступают в плазмохимическую реакцию при распылении в среде углекислого газа. Высокая температура плазмы (> 10^4 K) создает условия для ослабления

энергии связи молекул CO₂ и высвобождения O₂, который и окисляет распыляемые металлические компоненты. В результате образуются дисперсные порошки, которые собираются после естественного осаждения в камере-реакторе.



Рисунок 1. Принципиальная схема плазмодинамического синтеза в системе Al-Mg-O

Для оценки эффективности преобразования CO₂ рабочая камера снабжается газовым анализатором (Тест-1, БОНЭР). На основе разницы сравнения содержания CO₂ и CO до и после эксперимента делаются выводы о количестве степени конверсии. Фазовый состав и строение частиц исследуются методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000S) и просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM12).

В результате многоимпульсного плазменного воздействия формируется продукт, дифрактограмма которого представлена на рисунке 2а. Состав представлен 3 основными фазами: чистого алюминия (Al), гамма-фазы оксида алюминия (γ-Al2O3) и магниевой шпинелью (δ-MgAl₂₆O₄₀), причем сумма последних двух составляет более 90 % по массе, что подтверждает предложенный механизм окисления. Результаты оценки степени конверсии CO₂ также показали изменение концентрации данного газа на 15 %, сопровождающееся соответствующим ростом выхода CO. Имеющиеся данные подтверждают возможность формирования оксидных фаз в рассматриваемой системе при распылении эрозионной плазмы в среду углекислого газа.



Рисунок 2. Результаты рентгеновской дифрактометрии (а), светлопольный ТЕМ-снимок характерного скопления частиц (б), соответствующая картина электронной дифракции (в)

Формируемые дисперсные материалы в основном представлены монокристаллическими ультрадисперсными частицами размерами до 1 мкм (рисунок 2, б). Расшифровка картины электронной дифракции с выделенной области (рисунок 2, в) также подтверждает результаты XRD анализа и свидетельствует о преимущественном формировании оксида алюминия и магниевой шпинели. С использованием данного порошка методом искрового плазменного спекания получен объемный образец при следующих параметрах прессования: давление P = 40 МПа; температура $T_{SPS} = 1450$ °C; скорость нагрева $\Delta T/\Delta t = 100$ °C/мин; время изотремической выдержки $t_{exp} = 10$ мин. Конечная плотность полученного объемного образца составила 94,47 %.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3а, а сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 3000) на рисунках 3б и 3в. Судя по набору рентгеновских максимумов, продукт состоит в основном из фазы оксида алюминия (корунд α-Al₂O₃) и магниевой шпинели MgAl₂O₄. Наблюдаемые фазовые превращения могут обусловлены высокой температурой нагрева и наличием свободного кислорода вследствие неидеальности вакуумной системы и наличия графитовой бумаги, которая может адсорбировать атмосферный кислород на поверхности. Общий анализ микроструктуры указывает на плотную зернистую структуру с минимальным количеством пор. Увеличенное изображение микроструктуры объемного материала демонстрирует его ключевую особенность – значительное уплотнение из-за бимодального распределения частиц. Крупные (до нескольких единиц микрон) спекаются друг с другом не только непосредственно, но и через многочисленные частицы наноразмерной фракции (менее 500 нм), что приводит к практически полному заполнению пор в границах зерен.



Рисунок 3. Результаты рентгеновской дифрактометрии (а) и сканирующей электронной микроскопии при различных увеличениях (б, в)

Особенности микроструктуры определяют высокие физико-механические свойства. Так, измеренная микротвердость по Виккерсу (микротвердомер КВ 30S) составила 21,83 ГПа. Это позволяет сделать вывод о том, что процессы спекания и уплотнения исходного дисперсного материала, полученного в системе с углекислым газом, позволяют рассматривать такой подход, как один из вариантов получения функциональных изделий.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 24-79-10113, https://rscf.ru/project/24-79-10113/.

Список литературы

1. Zhao Z., To S., Wang J. et al. A review of micro/nanostructure effects on the machining of metallic materials // Materials & Design. – 2022. – T. 224. – C. 111315.

2. Brough D., Jouhara H. The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery // International Journal of Thermofluids. -2020. - T. 1. - C. 100007.

3. Shen W., Hu A., Liu S. et al. Al-Mn alloys for electrical applications: a review // Journal of Alloys and Metallurgical Systems. – 2023. – T. 2. – C. 100008.

4. Nguyen H.D., Pramanik A., Basak A.K. et al. A critical review on additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy: Microstructure and mechanical properties // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – T. 18. – C. 4641–4661.

5. Said S., Mikhail S., Riad M. Recent progress in preparations and applications of meso-porous alumina // Materials Science for Energy Technologies. – 2019. – T. 2. – №. 2. – C. 288-297.

6. Akinribide O.J., Mekgwe G.N., Akinwamide S.O. et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics // Journal of materials research and technology. -2022. - T. 21. - C. 712-738.

7. Zhong G., Xu S. et al. Synthesis of metal oxide nanoparticles by rapid, high-temperature 3D microwave heating // Advanced Functional Materials. -2019. -T. 29. -N. 48. -C. 1904282.

8. Ashford B., Tu X. Non-thermal plasma technology for the conversion of CO_2 // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2017. – T. 3. – C. 45-49.

9. Wang L. et al. Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO₂ // ACS Catalysis. -2018. -T. 8. $-N_{2}$. 1. -C. 90-100.

10. Liu S., Winter L. R., Chen J. G. Review of plasma-assisted catalysis for selective generation of oxygenates from CO₂ and CH₄ // ACS Catalysis. $-2020. - T. 10. - N_{\odot}. 4. - C. 2855-2871.$