

Исследование субмикронных частиц диоксида кремния, полученных после обработки цирконового концентрата в воздушной высокочастотной индукционной плазме

Г. А. Фарнасов, А. Б. Лисафин

Получены тонкодисперсные порошки в результате обработки цирконового концентрата в воздушной высокочастотной индукционной (ВЧИ) плазме. Исследованы гранулометрический состав порошкового материала, проведен элементный анализ. Установлено качественное и количественное содержание примесей в полученном материале. Частицы тонкодисперсного порошка имеют сферическую форму с размером от 26 нм до 6 мкм. Определен механизм загрязнения полученного материала продуктами испарения вольфрамового стержня, продуктами абразивного износа элементов установки. В основной массе продукт из рукавного фильтра представлен диоксидом кремния и циркона. Полученные отходы производства имеют перспективу применения в косметической, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

Ключевые слова: циркон, диоксид кремния, ВЧИ-плазма, термическая обработка порошков, сфероидизация, субмикронный порошок, наноразмерный диоксид кремния.

Введение

Современное развитие технологий требует применения новых материалов с уникальными свойствами. Одним из них является субмикронный диоксид кремния, имеющий широкое применение в шинной промышленности в качестве наполнителя для натурального каучука, при производстве химических средств защиты растений, в качестве модифицирующей добавки при изготовлении масляных красок для стабилизации красочной дисперсии; при производстве зубных паст в качестве полирующего и загущающего агента [1]. В последнее время большой интерес вызывает способ обработки материалов в высокочастотной индукционной плазме безэлектродного разряда [2], температура которого достигает 11000 К для аргоновой плазмы и 9000 К для воздушной плазмы. Преимущество использования ВЧИ-разряда заключается в низкой скорости истечения плазмы, в её большом объёме, в высокой среднемассовой температуре и чистоте [3]. Так в [4], для получения субмикронного и наноразмерного диоксида кремния подавали кварц (размер частиц в диапазоне от 0,1 до

5 мкм) в виде суспензии 50 % раствора метанола в аргоновую ВЧИ плазму.

Цель работы — оценка возможности получения субмикронного диоксида кремния в высокочастотном индукционном плазматроне при обработке циркона с фракцией 100 – 150 мкм, определение качественного и количественного содержания примесей и гранулометрического состава полученного материала.

Экспериментальная установка

Установка, на которой проводили эксперименты, представляла собой ВЧИ-плазматрон со следующими рабочими параметрами: мощность — 1000 кВ·А, частота — 440 кГц, плазмообразующий газ — воздух, расход плазмообразующего газа — 150 м³/ч. В плазму подавали порошок цирконового концентрата фракции 100 – 150 мкм. На рис. 1 представлена схема ВЧИ-плазменной установки: ВЧ-генератор, осуществляющий генерацию тока с частотой 440 кГц; плазматрон, в состав которого входят газотворитель, осуществляющий стабилизацию плазмы, кварцевая

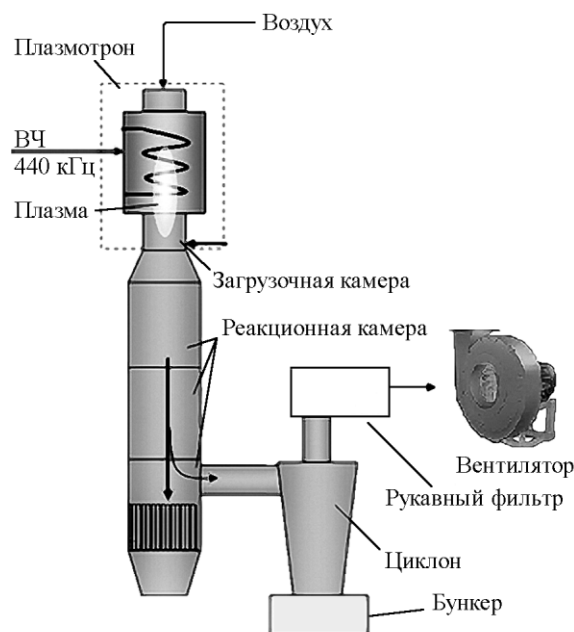


Рис. 1. Схема ВЧИ-плазменной установки для диссоциации циркона в воздушной плазме.

разрядная камера, индуктор; загрузочная камера, через которую осуществляют ввод порошка; реакционная камера, в которой происходит процесс плавления, испарения, диссоциации и рафинизации материала; циклон, в котором осуществляется разделение крупной и мелкой фракции обработанного материала; рукавный фильтр, в котором оседают наиболее мелкие из обработанных частиц (до 200 нм); вентилятор, создающий отрицательное давление для разделения фракций; бункеры для выгрузки обработанного материала. На установке происходит диссоциация цирконового концентрата. Основным продуктом является плазменно-диссоциированный циркон сферической формы. В качестве второстепенного продукта плазменной обработки циркона получают материал, оседающий на рукавном фильтре, который исследован в данной работе. Во время проведения экспериментов не использовали закалочный газ.

Материалы и методы исследования

Продукты обработки, оседающие на рукавном фильтре (до 1 % от общей массы полученного материала), состоят из тонкодисперсного порошка. Особенность высокочастотной индукционно-плазменной обработки порошковых материалов позволяет получать такие материалы. Химический состав цирконового концентрата (в масс. %) следующий [5]: ZrO_2 — 66 %, SiO_2 — 32,8 %, Fe_2O_3 — 0,08 %, Al_2O_3 —

1 %, другие примеси — 0,12 %. Температура диссоциации циркона составляет 1931 К [6], температуры плавления: диоксида кремния — 1996 К, диоксида циркония — 2983 К, оксида алюминия — 2327 К, оксида железа — 1856 К [7]. При обработке порошка циркона в ВЧИ-плазме происходит интенсивное испарение легкоплавких элементов (SiO_2 , Fe_2O_3), имеющих более низкую точку плавления чем диоксид циркония. Дополнительным механизмом, вызывающим образование тонкодисперсной фракции, является процесс столкновения расплавленных частиц циркона, в результате чего происходит образование более крупных частиц, а также разбрызгивание частицы циркона. Эти мелкие брызги (капли) легче поддаются испарению, что вносит свой вклад в процесс образования тонкодисперсного порошка. Отметим, что дополнительным механизмом загрязнения тонкодисперсного порошка из рукавного фильтра является “поджиг” ВЧИ-плазмы, а именно, опускание заземленного металлического вольфрамового стержня до уровня первого витка индуктора. ВЧИ-плазму можно зажигать двумя способами: путем создания разряда в разрядной камере и с помощью заземленного электрода (вольфрамовый стержень). Первый способ, дорогой и сложный, используют в производстве сверхчистых материалов. Второй способ получил наибольшее распространение. В момент перехода с аргона на воздух, длящийся не более 30–60 с, происходит интенсивное испарение с поверхности вольфрамового стержня, находящегося в плазменном факеле. Эти количества (доли грамм) испарившегося вольфрама могут вносить свой вклад в загрязнение материала из рукавного фильтра. Также дополнительное загрязнение вносит механический износ установки по подаче исходного материала в плазменный факел.

В работе использованы следующие методы исследования и оборудование: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) — микроскопы Phenom Prox и “Tescan Lyra3”, гранулометрический анализ — лазерный дифрактометр Mastersizer 3000 компании Malvern®, элементный анализ — микроскоп Phenom ProX с интегрированной системой ЭДС микроанализа.

Результаты и обсуждение

Материал из рукавного фильтра имеет хлопьевидную структуру, обусловленную силами электростатического притяжения.

На рис. 2 изображены СЭМ микрофотографии материала, собранного из рукавного фильтра. Материал состоит (рис. 2) из субмикронных частиц и

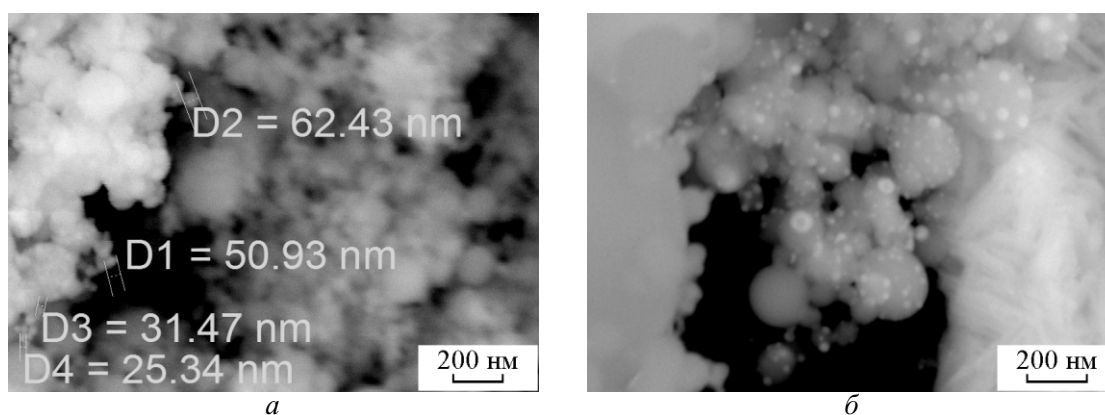


Рис. 2. СЭМ микрофотографии материала, собранного из рукавного фильтра ВЧИ-плазменной установки.

агломератов субмикронных частиц: сферические частицы с размером ~ 1 мкм, большое количество частиц с размером 300 – 500 нм, присутствуют частицы менее 100 нм, в том числе большое количество идеальных сфер с диаметром от 25 до 65 нм. На рис. 2б наблюдается особенность — образования размером не более 20 нм на поверхности сфер с диаметром 150 нм. Возможно, это диоксид циркония, выкристаллизовавшийся на поверхности сфер.

Определение гранулометрического состава частиц циркона, собранных из рукавного фильтра, представляет сложность. Современные рукавные фильтры способны задерживать запыленный газ с размером частиц 1 – 5 мкм, а в некоторых специальных конструкциях фильтров — до 0,2 – 0,7 мкм. Притягивание частиц друг к другу приводит к образованию агломератов, которые негативно влияют на итоговый анализ. Данную проблему можно решить с помощью жидкостного диспергатора с совместным использованием ультразвука. Многократное измерение с использованием ультразвука позволяет разбить агломераты, что дает более качественный

результат. При измерении использовали теорию Ми, которая описывает феномены взаимодействия излучения с частицей [8]. Жидкость в диспергаторе — деионизованная вода с коэффициентом преломления 1,33. Свойства измеряемого материала брали из базы данных лазерного дифрактометра для диоксида кремния с коэффициентом преломления равным 1,544. Время измерения составляло 5 минут, мощность и частота ультразвука — 40 Вт и 40 кГц, соответственно.

По результатам гранулометрического анализа (рис. 3), частицы с фильтра имеют размер $d_{50} = 160$ нм с большим содержанием мелкой фракции: $d_{10} = 26$ нм, $d_{20} = 47$ нм, $d_{90} = 6$ мкм. Средневзвешенный показатель на площадь поверхности — средний диаметр Саутера $D [3;2] = 75$ нм, а средневзвешенный показатель на массу или объем — средний диаметр Де Брукера/Хардена $D [4;3] = 4,29$ мкм. Данные гранулометрического анализа коррелируются с данными СЭМ на рис. 2

Проведен элементный анализ четырех образцов материала из рукавного фильтра. Образец 1 содержит большое количество мелких частиц. На микрофотографии (рис. 4а) отчетливо видны сферические частицы размером от 0,05 до 1,5 мкм.

По результатам элементного анализа (рис. 4б) образец 1 содержит, в масс. %: кремний — 37,5 %, кислород — 62 %, олово — 0,5 %. Данный образец состоит исключительно из кремния и кислорода.

Образец 2 (рис. 4в), вероятно, является мелкой каплей частицы циркона, образовавшейся в результате столкновения двух крупных частиц, одна из которых покинула горячую зону плазменной факела до того, как произошло полное испарение диоксида кремния. Элементный анализ (рис. 4г) проводили на поверхности сферической частицы диаметром 1 мкм: кислород — 67 %, цирконий — 20 %, кремний — 13 %.

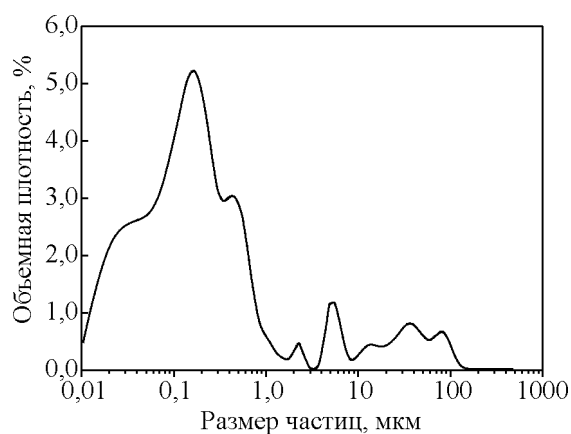


Рис. 3. Гранулометрический анализ тонкодисперсного материала, собранного из рукавного фильтра.

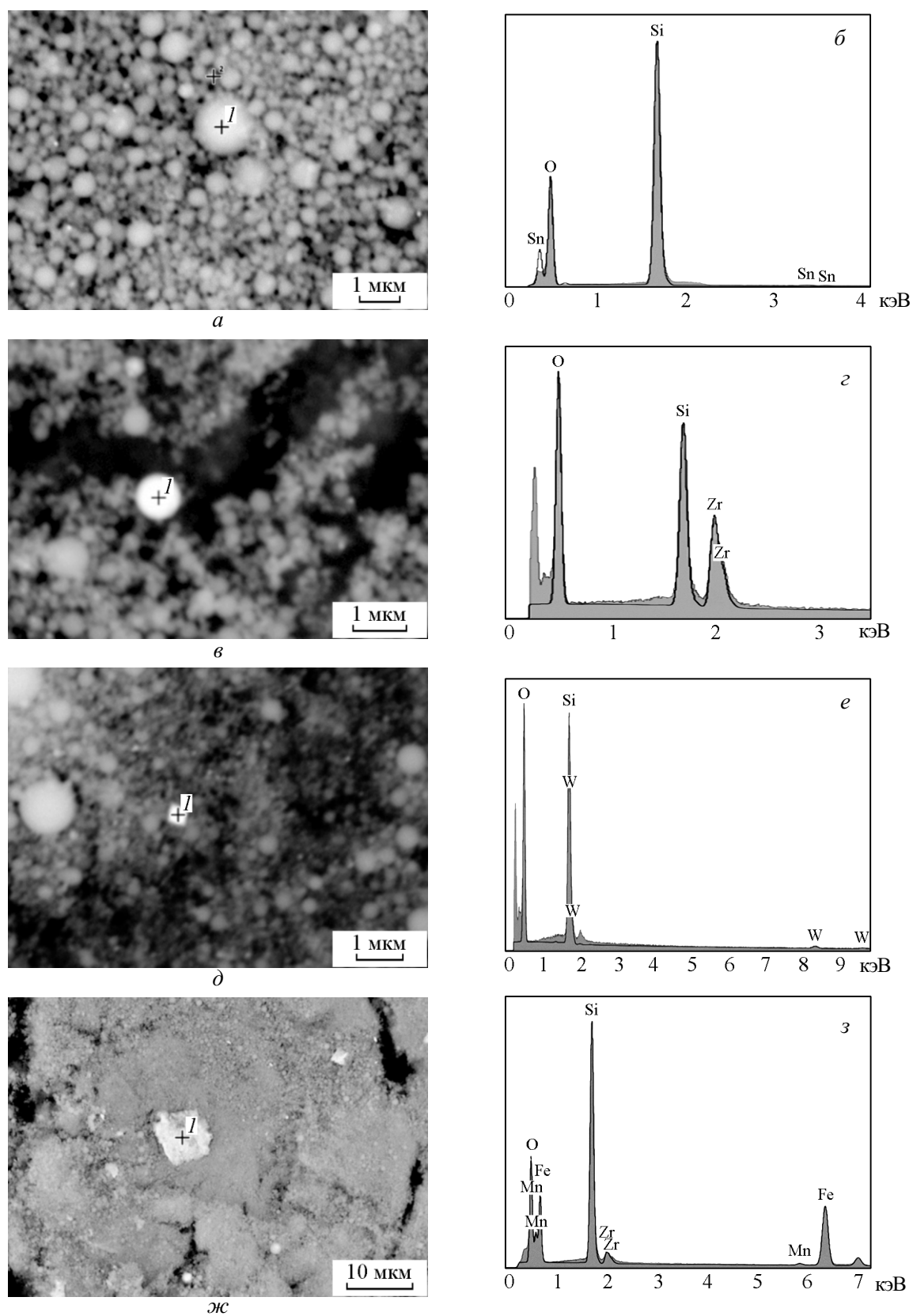


Рис. 4. СЭМ микрофотографии (*а, в, д, жс*) и спектры элементного анализа (*б, з, е, з*) образцов 1 – 4, соответственно.

Анализ образца 3 подтвердил версию о загрязнении материала из рукавного фильтра вольфрамом, испаряющимся в период поджига ВЧИ-плазмы. Исследуемая сфера из образца 3 (рис. 4д) диаметром 500 нм состоит: кислород — 68,3 %, цирконий — 20,4 %, вольфрам — 11,3 %.

Образец 4 (рис. 4ж, з) представляет собой смесь всех продуктов, испаряющихся в высокотемпературном потоке ВЧИ-плазмы: кремний — 25,6 %, железо — 34,6 %, кислород — 34,6 %, цирконий — 4,4 %. Возможно, такие показатели обусловлены крупным размером исследуемого образца (около 10 мкм).

Выводы

Получены тонкодисперсные порошки в результате обработки цирконового концентрата в воздушной ВЧИ-плазме, с полифракционным составом: $d_{50} = 160$ нм, $d_{10} = 26$ нм, $d_{90} = 6$ мкм. В материале присутствуют кремний, кислород, цирконий, железо, вольфрам. Наличие данных элементов обусловлено процессами испарения с поверхности частиц циркона и столкновением частиц между собой. Установлено, что дополнительными механизмами загрязнения являются процессы испарения с поверхности заземленного вольфрамового стержня во время поджига, а также износ абразивным цирконом элементов подачи исходного материала в плазменный факел.

Литература

1. Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А., Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния. Патент РФ № 2067077. 27.09.1996.
2. Colombo V., Ghedini E., Gherardi M., Sanibondi P. Evaluation of precursor evaporation in Si nanoparticle synthesis by inductively coupled thermal plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2013, no. 22, 035010.
3. Fauchais P.L., Heberlein J.V.R., Boulos M. Thermal spray fundamentals: from powder to part. New York: Springer Science+Business Media, 2014, 1587 p.

4. Goortani B., Proulx P., Xue S., Mendoza-Gonzalez N. Controlling nanostructure in thermal plasma processing: Moving from highly aggregated porous structure to spherical silica nanoparticles. *Powder Technology*, 2007, no. 175, p. 22 – 32.
5. <http://www.zircon.net.ua/zircon-concentrate.html>
6. Соколов В.А., Гулятьяй И.И. Разложение циркона и термодинамика реакций восстановления кремнезема. *Цветные металлы*, 2006, № 1, с. 57 – 60.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Издательство ЛКИ, 2008, 480 с.
8. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Leipzig, *Ann. Phys.*, 1908, v. 330, p. 377 – 445.

References

1. Lukashov V.P., Bardakhanov S.P., Salimov R.A., Korchagin A.I., Fadeyev S.N., Lavrukhin A.V. *Sposob polucheniya ultradispersnoy dnuokisi kremniya, ustroystvo dlya ego osushchestvleniya i ultradispersnaya dnuokis kremniya* [Apparatus and method of production ultrafine silica]. Patent RF 2067077, 27.09.1996.
2. Colombo V., Ghedini E., Gherardi M., Sanibondi P., Evaluation of precursor evaporation in Si nanoparticle synthesis by inductively coupled thermal plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2013, vol. 22, 035010.
3. Fauchais P.L., Heberlein J.V.R., Boulos M.I. Thermal spray fundamentals: From powder to part, New York, Springer Science Business Media, 2014, 1587 p.
4. Goortani B., Proulx P., Xue S., Mendoza-Gonzalez N. Controlling nanostructure in thermal plasma processing: Moving from highly aggregated porous structure to spherical silica nanoparticles, *Powder Technology*, 2007, vol. 175, pp. 22 – 32.
5. <http://www.zircon.net.ua/zircon-concentrate.html>
6. Sokolov V.A., Gulyay I.I. Razlozheniye tsirkona i termodinamika reaktsy vosstanovleniya kremnezema [Dissociation of zircon and thermodynamic of silicon reduction]. *Tsvetnye metally — Non-ferrous metals*, 2006, no. 1, pp. 57 – 60.
7. Kazenas Ye.K., Tsvetkov Yu.V. Termodinamika isparennya oksidov [Thermodynamic of oxides evaporation]. Moscow, LKI Publ., 2008, 480 p.
8. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Leipzig, *Ann. Phys.*, 1908, vol. 330, pp. 377 – 445.

Статья поступила в редакцию 15.01.2015 г.

Фарнасов Геннадий Алексеевич — Национальный Исследовательский Технологический Университет “МИСиС” (119991, Москва, Ленинский пр., 4), доктор технических наук, профессор, специалист в области плазменно-дуговых, плазменно-индукционных электропечей, установок комбинированного электронагрева. E-mail: farnasov@rambler.com.

Лисафин Александр Борисович — ООО “Технокерамика” (249037, Калужская область, Обнинск, 101 здание завода “Сигнал”), соискатель, специализируется в области высокочастотной индукционно плазменной обработки оксидных порошковых материалов. E-mail: sawa2345@gmail.com.

Study of submicron silica particles obtained by zircon treatment in air high-frequency induction plasma

G. A. Farnasov, A. B. Lisafin

In this paper author describe a formation of product after thermal treatment of zircon powder in air radio-frequency plasma torch. Granulometric and XRD analysis was studied. Established qualitative and quantitative content of impurities in the final product. The fine particles of the powder have a spherical shape, the size ranges from 26 nm to 6 μm . The mechanism of contamination by the products of evaporation of the tungsten rod, products abrasive wear of the elements of the unit. In the bulk of the product from the bag filter is represented by the silica and zircon. The resulting material has the prospect of applications in the cosmetic, paint and other industries.

Keywords: zircon, silica, radio-frequency plasma torch, thermal treatment of powder, spheroidization, submicron-sized particle, nano-sized silica particle.

Farnasov Gennadiy — National Research Technological University “MSISA” (Russia, 119991, Moscow, Lenin avenue 4), DrSci, professor, specialist of arc plasma and radio frequency plasma furnaces, combined furnaces. E-mail: farnasov@rambler.com.

Lisafin Aleksandr — Tehnokernaika LLC (Russia, 249037, Kaluga region, Obninsk 101), engineer, specialist of radio frequency plasma processing of powder oxide materials. E-mail: sawa2345@gmail.com.