



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Aerosolové nanočástice vznikající při plazmové depozici**

Ždímal, Vladimír  
2011

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-42787>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 19.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# Aerosolové nanočástice vznikající při plazmové depozici

**Dr.Ing. Vladimír Ždímal, Ing. Pavel Moravec CSc.**

Oddělení aerosolových a laserových studií, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.,  
Rozvojová 135, 165 02, Praha, Česká Republika  
zdimal@icpf.cas.cz

**Prof.Ing. Bohuslav Doležal, CSc.**  
VAKOS XT a.s. , Pernerova 28a, 186 00 Praha  
b.dolezal@vakosxt.cz

**Doc.Ing. Vlastimil Brožek, DrSc., Ing. Karel Neufuss**  
Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i., Za Slovankou 3, 18200 Praha  
brozek@ipp.cas.cz

## Abstrakt

V práci jsou představeny výsledky pilotních měření úletů jemné a ultrajemné frakce aerosolových částic při plazmové depozici některých kovových materiálů s použitím plazmatronu WSP® zkonstruovaného v Ústavu fyziky plazmatu AV ČR. Přestože primárním účelem dané verze plazmatronu je definovaná depozice materiálů po průchodu plazmatem, v této práci jsme se soustředili na studium ultrajemných částic uvolněných při daném procesu do aerosolové fáze jako vedlejší produkt. Rozdělení velikosti aerosolových částic bylo studováno v pseudoreálném čase pomocí nejmodernějších aerosolových spektrometrů provozovaných v Ústavu chemických procesů AV ČR. Bylo ověřeno, že dané spektrometry jsou schopné obstát při odběrech v blízkosti vysokoteplotního plazmatu a produkovat smysluplné výsledky. V práci jsou diskutovány možnosti produkce aerosolových nanočástic definovaného složení a vlastností technikou plazmatronu.

*Klíčová slova: nanočástice; kovové oxidy; termické plazma; generátor plazmatu; plazmová depozice; aerosoly*

## Úvod

Plazmová depozice je nejintenzivnější postup, řazený do kategorie technologií žárových nástřiků. Kovové nebo keramické povlaky, antikoroziční nebo tepelné bariéry nebo samonosné skořepinové součásti vysoce přesných rozměrů jsou připravovány vnášením výchozích práškových reaktantů do proudu termického plazmatu, s následnou kondenzací na trvalých nebo dočasných podložkách. Termické plazma je generováno v zásadě dvěma rozdílnými fyzikálně-chemickými postupy. Podle nich rozlišujeme generátory plazmatu s plynovou nebo kapalinovou stabilizací. Zásadní rozdíl spočívá v jejich výkonu a dosahování maximální teploty. Plynem stabilizované plazma dosahuje při stejném příkonu generátoru maximálně 15000 K, vodou stabilizované plazma, generované např. českým plazmatronem WSP®, dosahuje až 30000 K a jeho předností je především vysoká entalpie plazmatu [1]. Z těchto důvodů je pro průmyslovou výrobu kovových a keramických součástí, především z materiálů s extrémně vysokými body tání, výhodnější kapalinová generace plazmatu. Plazmatron WSP® je schopen zpracovat až 50 kg libovolného materiálu za hodinu [2], plynem stabilizované plazmatrony zpracují řádově jen několik kilogramů. Vysoká teplota plazmatu však také způsobuje řadu nevýhod, z nichž nejzávažnější je vysoký stupeň

odpařování vstupních reaktantů. Tyto ztráty nejsou sice ani tak významné z cenového hlediska, ale v plazmatu vypařené, ionizované a radikalizované nanočástice představují vážný problém z hlediska zdravotního. Plazmotermická výroba kovových, keramických nebo kovokeramických součástí proto vyžaduje nákladné zajištění bezpečnosti práce a především ochrany ovzduší, neboť výtoková rychlost plazmatu ve výstupní trysce generátoru dosahuje až  $900 \text{ m s}^{-1}$ , čímž vzniká intenzivní turbulentní rozptyl produkovaných nanočástic. Tento negativní jev však může být efektivně využit právě pro produkci nanoprášek, je však nutná výkonná ultramikrofiltrace velkých objemů plynu. K ekonomickému posouzení možného využití takové technologie přípravy nanoprášek je proto nezbytné získat informace jak o velikosti a chemickém složení těchto částic, tak i o výtěžnosti procesu.

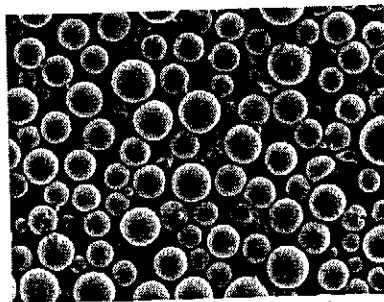
## Experimentální část

### Plazmový generátor WSP®

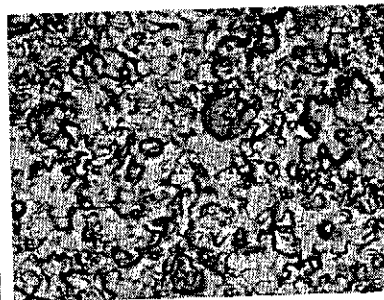
Ke generaci plazmatu byl použit plazmatron WSP® 500 s vodní stabilizací, pracující na principu Gerdienova oblouku. Ve třech válcových komůrkách s přepážkami se vytváří vodní vír, který stabilizuje elektrický oblouk a zároveň slouží voda jako chladivo i pracovní medium, z něhož je vytvářeno plazma. Délka stabilizované části oblouku je 55 mm při průměru výstupní trysky plazmatu 6 mm. Obloukem prochází proud 500 A o napětí 278 V. Užité výkon činí 93 kW, hmotnostní tok plazmatu je  $0,28 \text{ g s}^{-1}$ . Při těchto podmínkách dosahuje osová teplota plazmatu 26 000 K.

### Použité materiály

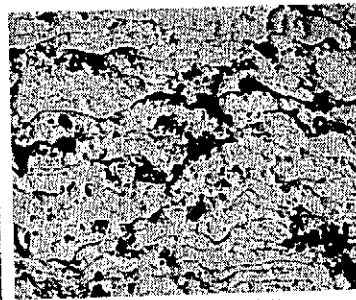
Při plazmotermické depozici vznikají z prášků vnášených do proudu plazmatu roztavené, volně letící částice (free flying parts – FFP), jejichž morfologie po zkondenzování je uvedena na Obr.1. Po dopadu na trvalou nebo dočasnou podložku vznikají specifické splaty, jejichž morfologie závisí na bodu tání příslušné sloučeniny a na teplotě plazmatu v místě jejich kontaktu. Ilustrativní ukázka konsolidace splatů je na Obr.2 a Obr.3. Jelikož se práškové částice pohybují v plazmatu o teplotě 15 000 – 30 000 K, dochází k intenzivnímu odpařování jejich povrchu a plynná fáze potom reaguje jak se složkami vlastního plazmatu, tak s okolním prostředím. V nejjednodušších případech dochází k intenzivní reakci se vzdušným kyslíkem a dusíkem, proces lze však regulovat použitím inertních ochranných plynů nebo naopak plynů reaktivních. V našem případě jsme ověřili tři výchozí práškové látky, které postihují širokou a univerzální oblast vlastností. V první řadě práškový wolfram jako reprezentant prvků s nejvyšším bodem tání, dále slinutinu  $\text{AlTi3}$  se známou vysokou afinitou ke kyslíku a dusíku a posléze práškové ferosilicium s nízkým obsahem křemíku, modelující případ desilikonizace, k němuž dochází podobně jako při dealkalizaci oxidu hlinitého nebo dekarbonizaci litiny při interakci s plazmatem. Všechny prášky byly na sítech vytrženy na velikost 100-250  $\mu\text{m}$ .



Obr.1 Sferoidizovaný prášek po průletu plazmatem



Obr.2 Roztavené splaty FFP po dopadu na podložku



Obr.3 příčný řez zkondenzovaných splatů

## Aerosolová instrumentace

### Diferenciální třídič pohyblivosti částic (differential mobility analyzer DMA)

K třídění částic podle jejich pohyblivosti v elektrickém poli dochází ve štěrbině mezi dvěma vertikálními sousedními válci. Vnější válec je uzemněn, na vnitřní je vkládáno napětí, obvykle v rozmezí 10 V - 10 kV. Aerosolové částice, které mají po průchodu neutralizátorem ( $^{85}\text{Kr}$ ) Boltzmannovo rozdělení náboje, vstupují do třídiče štěrbinou nahoře u vnitřního povrchu vnějšího válce. Filtrovaný obalový vzduch postupuje ve stejném směru a stejnou rychlostí podél vnějšího povrchu vnitřního válce. Nabité částice během pohybu dolů vlivem elektrostatického pole traverzují napříč proudem obalového vzduchu směrem k vnitřnímu válci. Na konci třídiče je ve vnitřním válci štěrbinou, kterou odchází částice určité velikosti dané průtokem vzduchu a vloženým napětím. Menší částice se při daném napětí deponují výše na povrchu válce, větší částice procházejí s proudem obalového vzduchu ven. Pro koncentrační měření se také kombinuje s vhodným kondenzačním čítačem [3,4].

Analyzátor použitý v této práci, LDMA 3081 (TSI, USA) umožňuje tříditi částice ve velikostním rozmezí 7-1000 nm. Průtok měřeného proudu aerosolu byl  $0,3 \text{ l min}^{-1}$ , průtok obalového proudu  $3 \text{ l min}^{-1}$ . Rozsah pracovních podmínek deklarovaný výrobcem je: tlak 0,7-1,2 atm, teplota 10-40°C, relativní vlhkost 0-90 %.

### Kondenzační čítač částic (condensation particle counter CPC)

Aerosolové částice vstupují do průtočné komory, ve které je nasycená pára kondenzující složky, kterou je v tomto případě n-butanol. V následném chladiči je paroplynná směs od stěn ochlazená a vlivem neizotermní difúze dojde k přesycení páry. Ta na částicích kondenzuje a částice tak vyrostou na velikost několika mikrometrů, při které mohou být detekovány opticky. Proud aerosolu je zaostřen aerodynamickou čočkou a prochází optickou celou kolmo na svazek laseru. Pulz na závislosti intenzity prošlého světla na čase je interpretován jako průchod částice. Tyto čítače jsou v oboru aerosolů velmi rozšířené a používají se k měření koncentrace částic již od velikosti 3 nm.

V provedeném experimentu byl použit kondenzační čítač částic CPC 3775 (TSI, USA) v režimu nízkého průtoku  $0,3 \text{ l min}^{-1}$ . Rozsah pracovních podmínek deklarovaný výrobcem je: tlak 0,7-1,1 atm, teplota 10-37°C, relativní vlhkost 0-90 %, rozsah detekovaných velikostí částic 4-1000 nm, rozsah koncentrace částic  $1-10^7 \# \text{ cm}^{-3}$ .

### Skenovací třídič pohyblivosti částic (Scanning Mobility Particle Sizer SMPS)

Tento přístroj je kombinací diferenciálního třídiče pohyblivosti částic DMA a kondenzačního čítače částic CPC. Při odběru vzorku aerosolu ve skenovacím režimu se napětí na vnitřní elektrodě DMA plynule mění v celém pracovním rozsahu, jednotlivé vybrané velikosti jsou okamžitě posílány do CPC, který určí koncentraci každé z velikostních frakcí. Výsledkem měření tímto spektrometrem tedy je početní rozdělení velikosti částic.

V provedeném experimentu byl spektrometr zapojen ve variantě SMPS 3936 L, která při daném průtoku vzorku umožnila měřit velikostní spektra v rozmezí 15-720 nm. Spektrometr pracoval v časovém rozlišení 3 minuty, ovládací software AIM v.8.0 umožnil plnou rekonstrukci původního spektra včetně korekcí na účinnost detekce CPC, ztráty částic na odběrových trasách, difúzní ztráty v DMA, a korekcí na vícenásobně nabitě částice.

### Aerodynamický třídič částic (aerodynamic particle sizer APS)

V tomto aerosolovém spektrometru se částice třídí podle aerodynamického průměru. Princip metody je celkem prostý: Proud aerosolu je v zužující se trysce dodáno velké zrychlení ( $>10^6 \text{ m s}^{-2}$ ). Těsně za tryskou jsou kolmo k její ose umístěny dva paralelní laserové svazky ve vzdálenosti asi 100  $\mu\text{m}$  od sebe. Měří se čas, za který částice projde vzdálenost

mezi dvěma svazky, a ten je úměrný aerodynamickému průměru částice. Částice menší než  $0,3 \mu\text{m}$  jsou urychleny v podstatě stejně jako proud vzduchu a nelze je tedy třídít, částice větší než  $20 \mu\text{m}$  je obtížné vůbec odebrat pro vzorkování [3,4].

V této práci byl použit aerodynamický třídač částic typu APS 3321 (TSI, USA), používaný v Aerosolové laboratoři ÚCHP. V použité konfiguraci třídí a měří koncentrace částic ve velikostním rozmezí  $0,3\text{-}20 \mu\text{m}$  kvalitativně a v rozmezí  $0,5\text{-}10 \mu\text{m}$  kvantitativně při průtoku odebíraného vzorku  $5 \text{ l min}^{-1}$ . Vzorkovací frekvence při daných experimentech byla 3 minuty. Rozsah pracovních podmínek deklarovaný výrobcem je: tlak  $0,6\text{-}1,04 \text{ atm}$ , teplota  $10\text{-}40^\circ\text{C}$ , relativní vlhkost  $10\text{-}90 \%$ , maximální koncentrace  $1000 \# \text{ cm}^{-3}$ .

### Provedení experimentu

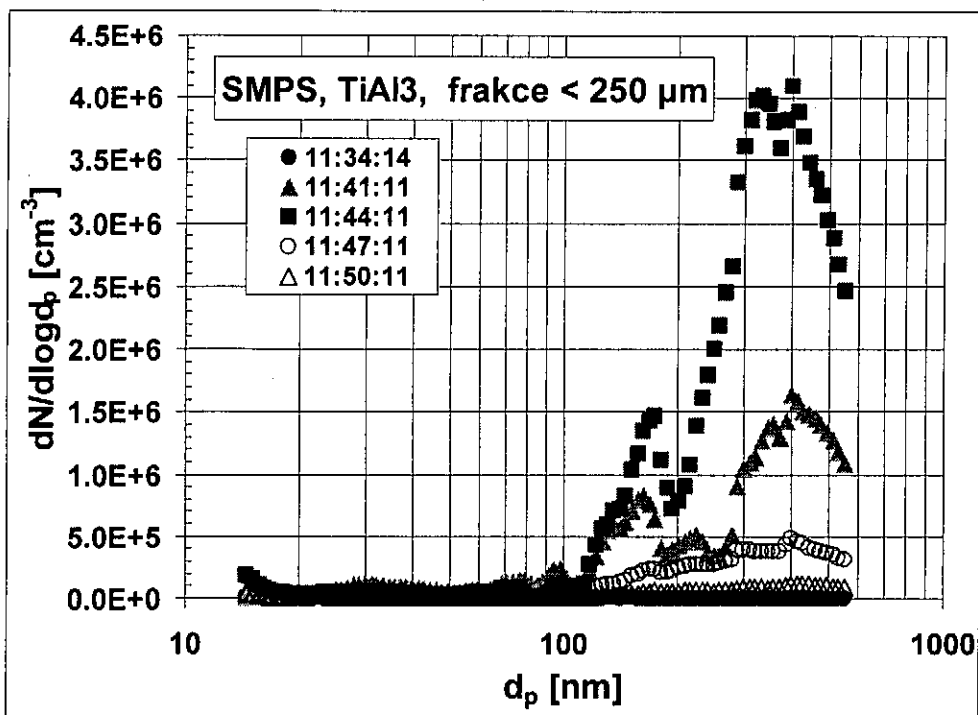
Aerosolové spektrometry byly umístěny přímo v hale plazmatronu, a to tak, aby byly v průběhu experimentu ochlazovány proudem ředícího a chladícího vzduchu, který zároveň sloužil k promíchávání vzduchu v místnosti a udržování aerosolových částic ve vznosu po dobu víc než dostatečnou pro reprezentativní odběr. Ze znalosti poměru průtoků médií vysokoteplotní zónou a ředícím proudem byl poměr ředění, při kterém byl aerosol vzorkován, odhadnut na  $1/1000$ . Oba spektrometry, SMPS i APS, odebíraly a analyzovaly aerosol paralelně s frekvencí 1 vzorek za 3 minuty. Byly spuštěny v dostatečném předstihu před zahájením provozu plazmatronu, aby byly nejdříve určeny pozad'ové koncentrace aerosolu v místnosti. Odběry probíhaly vždy kontinuálně po celou dobu pokusu, po vypnutí plazmatronu bylo ještě odebráno několik vzorků pro sledování dynamiky poklesu koncentrací částic v místnosti.

### Výsledky a diskuse

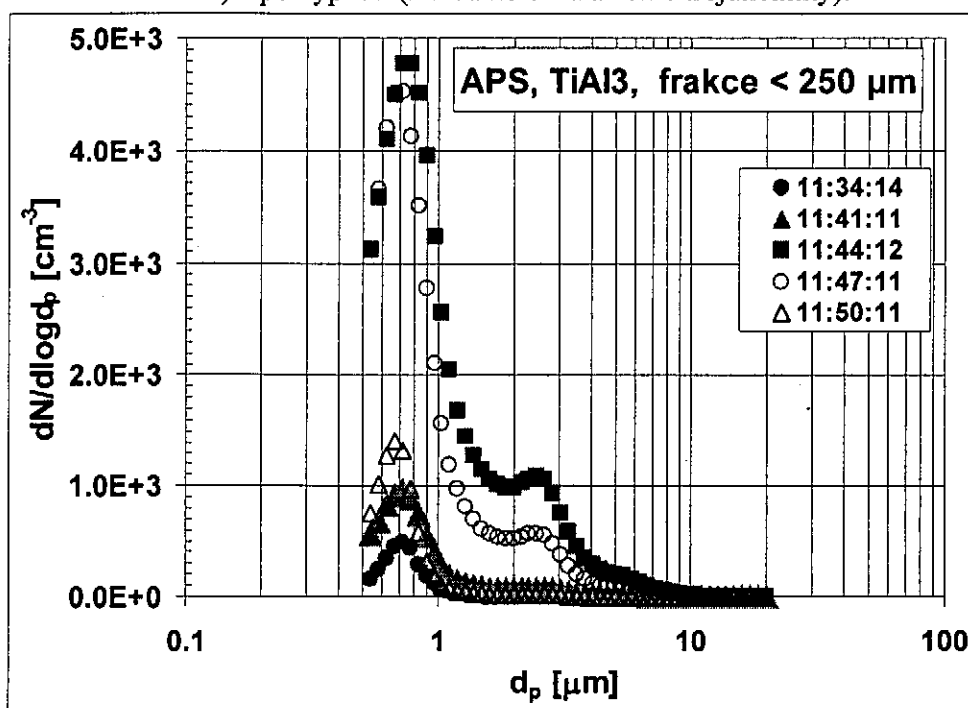
Byly provedeny úspěšné pilotní experimenty se třemi materiály pod označením FeSi, W a TiAl<sub>3</sub>. Pozad'ové koncentrace měřené spektrometrem SMPS byly před každým experimentem řádově v tisících ultrajemných částic v krychlovém centimetru vzduchu. Po zapnutí plazmatronu došlo ve všech případech k prudkému nárůstu měřených koncentrací. V každé sérii byl odebrán alespoň jeden vzorek před zapnutím, dva vzorky za provozu plazmatronu a další minimálně dva vzorky po ukončení jeho chodu.

Na ukázkou si uvedeme výsledky experimentu s materiálem označeným TiAl<sub>3</sub>. Tento materiál je potenciálně určen ke zpracování na keramometalické povlaky čelních vrstev protibalistické keramiky, neboť při plazmové projekci tohoto reaktantu společně s karbidem boru vzniká vysoce tvrdý TiB<sub>2</sub> v matici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Výsledky experimentů s ferosiliciem, které budou zveřejněny při jiné příležitosti, vypovídají více o redox-profilu plazmového oblaku. Nanometrický oxid wolframový bude sledován z hlediska fotokatalytické aktivity, neboť u komerčních mikrometrických prášků WO<sub>3</sub> již byly zjištěny fotokatalytické vlastnosti zejména při jejich expozici ultrafialovou složkou záření plazmatu [5,6].

Na obr. 4 je uvedeno početní rozdělení velikosti částic naměřené spektrometrem SMPS před, v průběhu a po experimentu. Pozad'ové hodnoty, tedy hodnoty před experimentem, byly získány ještě před zapnutím ventilace a tedy před zahájením ředění venkovním vzduchem, poměr ředění byl odhadnut z bilance průtoků na asi  $1/1000$  proti hodnotám, kdyby ventilátor nebyl zapnut. Tuto hypotézu nebylo možné dobře ověřit kvůli překročení horního koncentračního limitu spektrometru. Skutečné nárůsty koncentrací v maximech proti hodnotám pozad'ovým jsou tedy nárůsty o 5-6 řádů. Zaznamenaná velikostní spektra mají dvě maxima, jedno u velikosti částic přibližně  $150 \text{ nm}$ , druhé mezi  $300\text{-}400 \text{ nm}$ . Pozice těchto dvou maxim v podstatě vylučuje, že by se jednalo o stejně velké částice s různým počtem nábojů na povrchu, a ani hypotéza, že druhé maximum reprezentuje zkoagulované primární částice není pravděpodobná. Proto je třeba připustit existenci dvou různých materiálů, z nichž každý je reprezentován jedním velikostním mode.

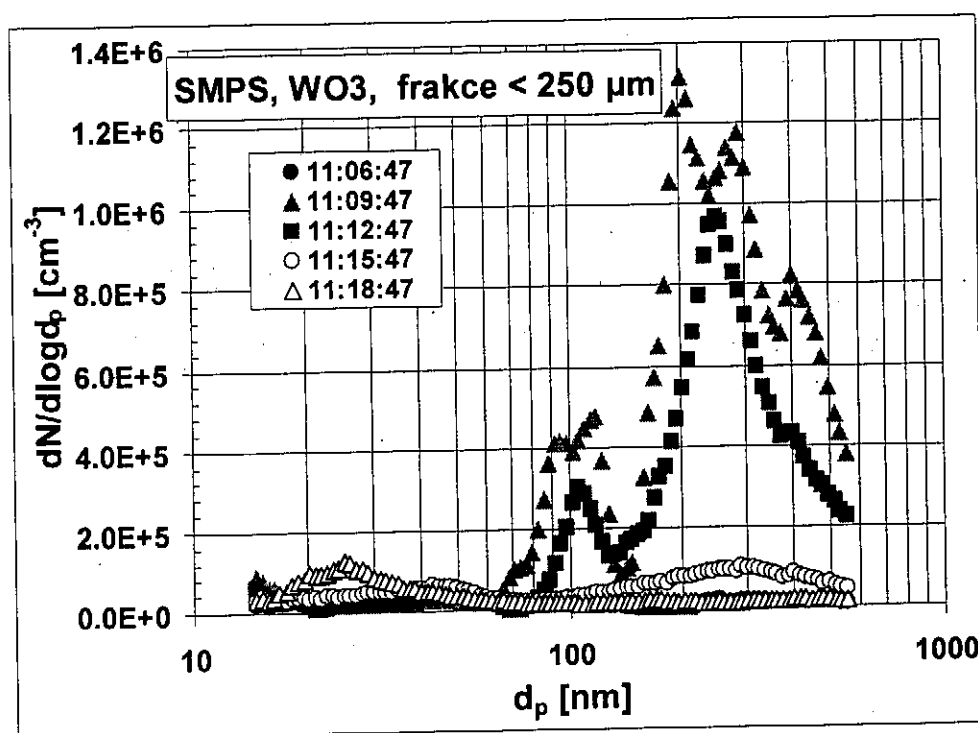


Obr. 4: Početní rozdělení velikosti částic měřená spektrometrem SMPS před zapnutím plazmatronu (zelená kolečka), během plazmové projekce (oranžové trojúhelníky a červené čtverce) a po vypnutí (hnědá kolečka a černé trojúhelníky).



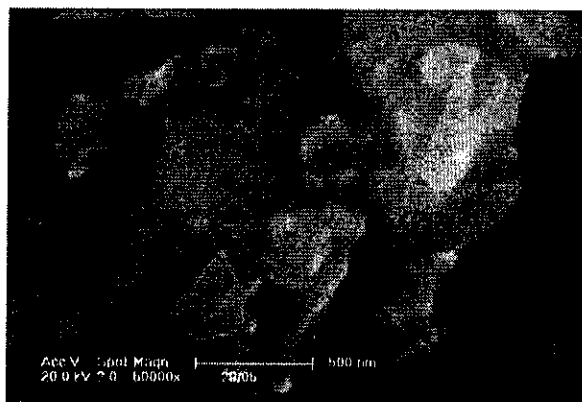
Obr. 5: Početní rozdělení velikosti částic měřená spektrometrem APS před zapnutím plazmatronu (zelená kolečka), během plazmové projekce (oranžové trojúhelníky a červené čtverce) a po vypnutí (hnědá kolečka a černé trojúhelníky).

Podobný charakter má záznam velikostního rozdělení, získaný spektrometrem APS, uvedený na obr. 5. I zde je pozorovatelný prudký nárůst početních koncentrací o několik řádů hned po zapnutí plazmatronu. I zde pozorujeme výskyt více maxim na distribuci, jedno kolem 750 nm, druhé mezi 2-3 mikrometry. I zde je nejpravděpodobnější vysvětlení, že buď existuje více materiálů, vzniklých během procesu, nebo více typů procesů, kterými vznikaly částice reprezentované jednotlivými mody. O typech daných materiálů či procesů lze zatím jen spekulovat, z doposud získaných analýz je v hrubších granulometrických třídách zřejmá přítomnost elementárního hliníku a oxidů titanu, kromě  $\text{TiO}_2$  též malá množství nižších oxidů, např.  $\text{TiO}$ .

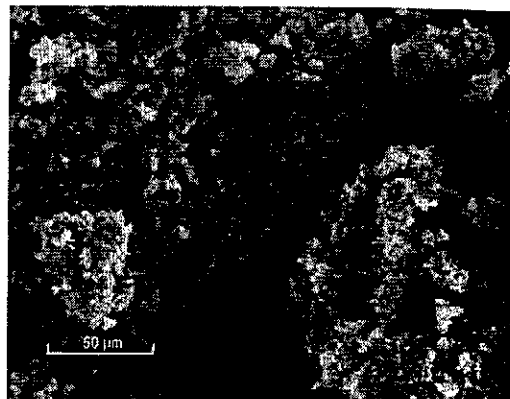


Obr. 6 Početní rozdělení velikosti částic  $\text{WO}_3$  měřené spektrometrem SMPS před zapnutím plazmatronu (zelená kolečka), během plazmové projekce (oranžové trojúhelníky a červené čtverce) a po vypnutí (hnědá kolečka a černé trojúhelníky).

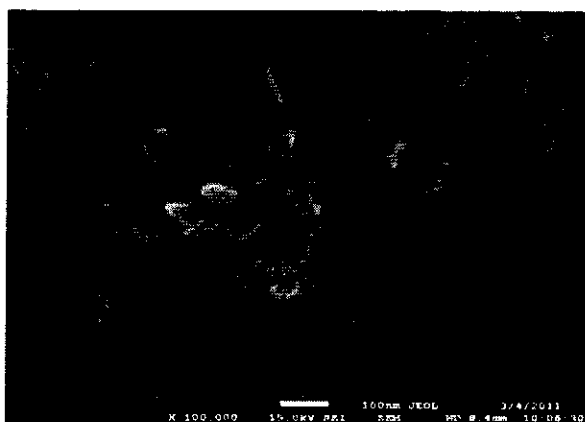
Kvalitativně velmi podobné výsledky jako v případě  $\text{TiAl}_3$  byly získány pro  $\text{WO}_3$ . Na obrázku 6 je uvedeno početní rozdělení velikosti částic naměřené spektrometrem SMPS před experimentem, v průběhu a po experimentu. Celý experiment byl proveden analogickým způsobem jako v předchozím případě. Zaznamenaná velikostní spektra SMPS mají opět dvě výrazná maxima, tentokrát jedno u velikosti částic těsně nad 100 nm, druhé mezi 200-300 nm. Z podobných důvodů jako u  $\text{TiAl}_3$  se i v tomto případě bude nejspíše jednat o dva různé materiály, z nichž každý je reprezentován jedním velikostním modem. Na difraktogramu tohoto produktu jsou rozlišitelné dvě fáze, a to majoritní monoklinický (P21/n) oxid wolframový  $\text{WO}_3$  a minoritní  $\text{WO}_3$  monoklinický (Pc). Mikrometrické frakce produkovaných prášků ze zpracování slitiny  $\text{TiAl}_3$ , které se podařilo zachytit na samolepicí grafitové folie, uvádíme na obr.7, nanometrické částice zachycené do vodního filtru byly izolovány v ultraodstředivce a jejich morfologie je ilustrována na obr.8. Obdobné mikroskopické vyšetření produkovaného oxidu wolframového je na obr.9 a obr.10.



Obr.7 Nanočástice aerosolu Al-TiO<sub>x</sub>



Obr.8 Mikročástice prostřiku zoxidovaných prášků TiAl3 (Al-TiO<sub>x</sub>)



Obr.9 nanočástice WO<sub>3</sub>



Obr.10 mikročástice WO<sub>3</sub>

### Závěr

Analýza aerosolových úletů, které vznikají při poloprovozním nebo průmyslovém využívání generátorů nízkoteplotního plazmatu, poskytuje prvotní důležité informace o distribuci a výtěžnosti práškových nanočástic. Následné doplnění údajů o chemickou a morfologickou analýzu produktů poslouží jako podklad pro rozšíření počtu postupů, vedoucích jak k žádoucí produkci nanoprášků, tak v opačném případě ke stanovení emisních limitů při plazmotermickém zpracování konkrétních chemických látek.

### PODĚKOVÁNÍ

Autoři této práce děkují za podporu grantu MPO-TIP č. FR – TII/548.

### LITERATURA

1. Chráska P., Hrabovský M., *An overview of water stabilized plasma guns and their applications*, Proc. Int. Thermal Spray Conf. & Exhib., Orlando, USA, May 1992, p. 81-85
2. Neufuss K., Chráska P., Kolman B., Sampath S., Trávníček Z., *Properties of Plasma Sprayed Free-Standing Parts*, J. Thermal Spray Technology, 6 (1997) 4, p. 434-438.



3. Hinds W.C. (1998) *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurement of Aerosol Particles*. 2nd ed., John Wiley&Sons, NY.
4. Willeke K., Baron P.A. (1992) *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications*. Van Nostrand Reinhold, NY.
5. Domlátil J., Brožek V., *Photocatalytická aktivita tungsten oxidu*, Juniomat'07, 5<sup>th</sup> International Conference, Sborník přednášek a posterů, September 19-20, 2007 Brno, pp. 93-96, Ed. Pavel Šandera, VUTIUM Brno, ISBN 978-80-214-3459-2
6. Brozek V., Sember V., Hrabovsky M., Janca J., Domlátil J., *Photocatalysts activated by water stabilized plasma radiation*  
Acta Techn. CSAV 52 (2007) 357-364.