

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ

В.М.Атаманов, Л.И.Елизаров, А.А.Иванов, А.В.Переславцев, Г.В.Поволоцкая
Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия,
pere@ard.kiae.ru

Для получения чистых металлов из чистых окислов или хлоридов (Fe_2O_3 , FeCl_3 , CuCl_2 , LaCl_3 , Sc_2O_3) был использован пучково-плазменный разряд. Выполнен ряд экспериментов по восстановлению окислов и хлоридов в пучково-плазменном разряде на установке «Оратория-10». Снижение степени чистоты восстанавливаемого металла по сравнению с исходным окислом или хлоридом не наблюдалось.

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, пучково-плазменный разряд может успешно использоваться в исследованиях по плазмохимии [1-3]. Разряд горит в газе низкой плотности в магнитной ловушке, известной как пробкотрон, когда электронный пучок умеренной энергии инжектируется в газ по магнитным силовым линиям. При столкновении с нейтральными атомами или молекулами электронов пучка происходит ионизация газа и появляются ионы и вторичные электроны. В плазме очень низкой плотности пучково-плазменные неустойчивости вызывают бесстолкновительные потери энергии пучка в плазме, таким образом, происходит нагрев плазмы, увеличивающий по существу степень ионизации. При проведении экспериментов по восстановлению металлов плотность плазмы составляла 10^{13} см^{-3} при давлении нейтрального газа порядка нескольких десятков миллитор. Исследовался разряд различных конфигураций при использовании электронных пушек с катодами различных типов. Плазма, полученная в разряде, была подходящей для обработки исследуемых веществ, однако не была выполнена оптимизация оборудования. В последние годы внимание исследователей было вновь обращено к проблеме использования пучково-плазменного разряда в плазмохимии [4,5]. Согласно анализу [4,5] электронные пучки могут быть использованы для плазменной обработки материалов на больших площадях с обеспечением контроля параметров производственного процесса, в отличие от существующих методов генерации плазмы типа емкостных или индуктивных разрядов, разряда на электронном циклотронном резонансе (ЭЦР), разряда на поверхностной волне или геликонного разряда. В цитируемых работах описана давно известная конфигурация плазмы с «ленточным» пучком [1-3]. Как было показано, этот пучок генерирует холодную плазму ($<1 \text{ эВ}$) высокой плотности (10^{12} см^{-3}) в тонком слое площадью $60 \times 60 \text{ см}^2$, эта система называется Системой плазменной обработки большой площади (LAPPS). Исследование конфигураций дало нам критерий зажигания пучково-плазменного разряда, однако, основной фактор для изучения разряда на втором этапе – это возникновение ленгмюровских волн и их роль в нагреве плазмы. Однако факт развития технологии пучково-плазменного разряда очень важен, несмотря на различия в интерпретации результатов экспериментов.

Мы использовали пучково-плазменный разряд для прямого восстановления металлов из окислов и хлоридов. Химия процесса восстановления металлов из окислов или хлоридов водородом известна. В пучково-плазменном разряде помимо молекулярного водорода имеются водородные атомы и ионы. В присутствии атомов и ионов водорода процесс восстановления металлов из окиси может наблюдаться при комнатной температуре. Водород вводится в рабочую камеру, продукты реакции вместе с непрореагировавшей частью водорода удаляются системой откачки. Процесс восстановления металлов из окислов или хлоридов водородом в пучково-плазменном разряде является неравновесным. Это означает, что фиксация продуктов реакции может быть упрощена. По завершении процесса обработки исследуемого вещества в рабочую камеру напускается нейтральный газ типа аргона, или азота до атмосферного давления, после этого продукты реакции могут быть извлечены из установки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты выполнены на установке "Оратория-10", схема которой приведена на рис.1. Установка "Оратория-10" предназначена для плазменно-химических исследований. Рабочая вакуумная камера (1) радиусом 252,5 мм и длиной 1 м выполнена из нержавеющей стали. Вся камера находится в магнитном поле, создаваемое магнитными катушками (2), при номинальных параметрах: напряжении 100 В и токе 200 А. Постоянное магнитное поле в центре камеры может изменяться от 300 до 600 Гс. Магнитная система типа "зеркальная магнитная ловушка" создаёт магнитное поле с максимальной индукцией в центре ловушки 800 Гс и пробочным отношением (макс/мин) $R \sim 3,5$. Электронный пучок цилиндрической геометрии максимального диаметра до 4 см сформирован посредством электронной пушки (3) с током пучка до 2 А и энергией электронов до 6 кэВ. Электронный пучок инжектируется в камеру через диафрагмы системы дифференциальной откачки и проходит от электронной пушки (3) с одной стороны установки на приемник электронного пучка (4) на другой стороне её.

Чтобы обеспечить необходимые вакуумные условия для электронной пушки, использована система дифференциальной откачки (5). Система дифференциальной откачки состоит из трех групп тонких диафрагм с промежуточным звеном, откачки между

двумя концевыми группами через среднюю группу. Отверстия в диафрагмах соответствуют диаметру электронного пучка. Необходимые вакуумные условия в камере электронной пушки обеспечиваются высоковакуумным паромасляным диффузионным насосом (6) с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Рабочая камера, система дифференциальной откачки и область приемника электронного пучка откачиваются бустерными паромасляными вакуумными насосами (7) с ловушками, охлаждаемыми жидким азотом. Давления остаточного газа не выше $1 \cdot 10^{-5}$ Торр в рабочей камере и не выше $5 \cdot 10^{-7}$ Торр в камере электронной пушки при использовании ловушек, охлаждаемых жидким азотом. Максимальные рабочие давления в камере примерно $\sim 10^{-1}$ Торр и приблизительно 10^{-5} Торр в камере электронной пушки.

Установка "Оратория-10" позволяет проводить исследования неравновесной плазмы с плотностью $10^{10} \dots 10^{13} \text{ см}^{-3}$, полученной в пучково-плазменном разряде.

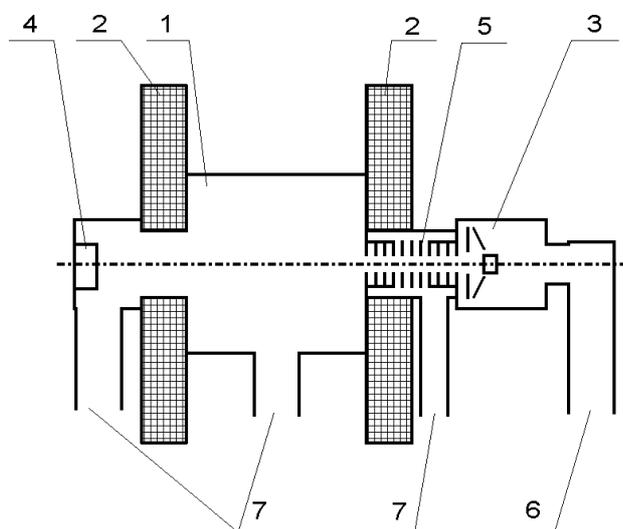


Рис. 1. Схема установки "Оратория-10":

1 - вакуумная камера; 2 - магнитные катушки; 3 - электронная пушка; 4 - приёмник электронного пучка; 5 - диафрагмы системы дифференциальной откачки; 6 - высоковакуумный паромасляный диффузионный насос; 7 - бустерный вакуумный насос

3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Схема экспериментов по восстановлению металлов из окислов или хлоридов показана на рис.2. Электронная пушка генерирует электронный пучок (1) мощностью $W=2 \dots 4$ кВт: при напряжении до 2 кВ и токе до 2 А. Электронный пучок проходит в рабочей камере через цилиндрическую трубу (2). В трубе расположен рабочий стол (3) с маленькими объемами (4), наполненными порошком исследуемого вещества (окиси или хлорида металла). Внутренний диаметр трубы 95 мм. Водород подаётся в зону реакции через сопло (5). Температура стенки маленького объема измерялась термопарой (6), которая имела диапазон измерения от 100 до 1000°C. Маленькие объемы имеют форму параллелепипеда с площадью $10 \times 30 \text{ мм}^2$ и высотой стенки 3 мм. Объемы изготовлены из тантала. Поверхность порошка

восстанавливаемой окиси металла (или хлорида) находилась на расстоянии 18...25 мм от границы электронного пучка. Дно объема вдоль его длинной стороны гофрировано. Порошок исследуемой окиси металла заполняет маленький объем до высоты 1 мм. Перемешивание порошка может быть выполнено поворотом трубы вокруг продольной оси в пределах угла $\pm 90^\circ$.

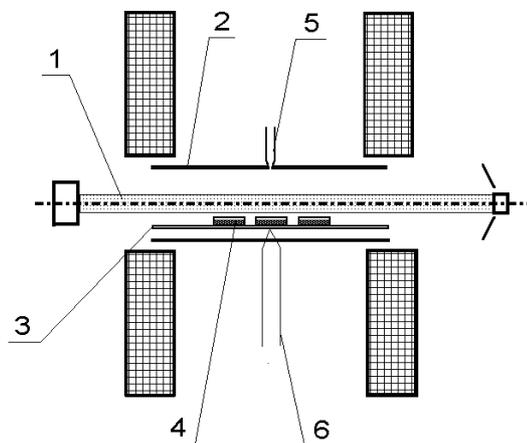


Рис. 2. Схема эксперимента по восстановлению окислов и хлоридов металлов: 1 - электронный пучок; 2 - труба; 3 - рабочий стол; 4 - маленький объем с порошковой окисью; 5 - газовое сопло; 6 - термопара

Эксперименты по восстановлению металлов были выполнены в неравновесной плазме водорода или дейтерия, полученной в пучково-плазменном разряде в плазмохимической установке "Оратория-10". Исследование процесса восстановления металлов из окислов или хлоридов проводилось с веществами в порошковой форме.

Исследуемые порошки засыпались в маленькие объемы (4) (см. рис.2), которые устанавливались на рабочем столе (3), который в свою очередь помещался в трубу (2) в рабочей камере установки. Затем производилась откачка до достижения наименьшего давления остаточного газа. Рабочая камера откачивалась вначале до давления 10^{-5} Торр, затем водород или смесь аргона и водорода подавались в камеру через сопло до давления $4 \cdot 10^{-2} \dots 6 \cdot 10^{-2}$ Торр. Начальное давление газа поддерживалось постоянным во времени вследствие равновесия потока газа, подаваемого в систему и откачки газа из рабочей камеры. Давление водорода (или смеси водорода и аргона) в рабочей камере (или в зоне реакции) изменялось изменением величины потока газа, подаваемого в зону реакции через сопло. После достижения рабочего давления зажигался разряд. Время взаимодействия водородной плазмы с изучаемыми материалами составляло до двух с половиной часов. Порошок перемешивался специальным механизмом для улучшения взаимодействия водорода с восстанавливаемым веществом. Исследуемое вещество в маленьких объемах нагревалось под действием пучково-плазменного разряда до температур 400...500°C. В нескольких экспериментах в дополнение к водороду в зону реакции вводился аргон с

тем, чтобы увеличить плотность электронов в плазме. В смеси аргона и водорода было поровну. С целью уменьшения потерь плазмы на увеличение плотности электронов также использовался дейтерий. В экспериментах с добавлением аргона полное давление газа перед зажиганием разряда составляло $\sim 6 \cdot 10^{-2} \dots 9 \cdot 10^{-2}$ Торр. Аргон использовался в разряде также и для обеспечения необходимого перепада давления в рабочей камере и электронной пушке. Для более низких давлений порядка 10^{-4} Торр в добавлении аргона не было необходимости. Для проведения экспериментальных исследований по восстановлению металлов из окислов и хлоридов были выбраны следующие соединения: Fe_2O_3 , FeCl_3 , CuCl_2 , LaCl_3 и Sc_2O_3 . Время обработки было до двух - двух с половиной часов, и обработка повторялась до четырёх раз. По окончании обработки в рабочую камеру через сопло подавался сухой азот для того, чтобы избежать процессов окисления полученного восстановленного порошка металла. Сухой азот подавался в вакуумный объем "Оратории - 10" до давления, равного атмосферному. Таким образом, сухой азот, наполнивший рабочую камеру перед открыванием, изолировал восстановленный металл от кислорода воздуха. Состав полученного в реакции вещества исследовался с применением методов оптической и рентгеновской спектроскопии.

Типовой эксперимент с окисью железа проводился следующим образом. Все маленькие объемы были заполнены Fe_2O_3 . Начальное давление остаточного газа в камере составляло 10^{-5} Торр. Затем в камеру напускался водород до давления $4 \cdot 10^{-2}$ Торр. Далее, был добавлен аргон до полного давления $9 \cdot 10^{-2}$ Торр. Мощность инжектируемого электронного пучка составляла 1,9 кВт. Полное время экспозиции окиси железа в плазме – восемь часов (четыре раза по два часа). Температура обрабатываемого порошка в течение эксперимента была 225°C . Рентгеновский структурный анализ показал: 10% Fe_2O_3 ; 10% Fe_3O_4 ; 10% FeO ; остальные 70 % – чистое железо, представленное в двух формах, соответственно 60% – α -Fe модификация и 10% – β -Fe модификация.

Второй эксперимент был проведен с порошком CuCl_2 . Последовательность действий в эксперименте аналогична приведенной выше. Начальное давление и давление водорода были те же самые, что и в эксперименте по восстановлению окиси железа. В качестве добавочного газа вводилась смесь аргона и гелия до полного давления $8,2 \cdot 10^{-2}$ Торр. Мощность электронного пучка составляла 3,5 кВт. Время экспозиции хлорида меди в плазме было два часа десять минут. Температура порошка восстанавливаемого вещества была 470°C . Полученный порошок состоял из 20% CuCl_2 , 20% CuCl и 60% чистой меди.

В третьем эксперименте был исследован процесс восстановления Sc из Sc_2O_3 . Эксперимент был выполнен по аналогии экспериментами по восстановлению железа и меди. В качестве добавочного газа вводился аргон. Полное давление было то же, что и в эксперименте по восстановлению окиси железа. Мощность электронного пучка составляла 2,2 кВт. Время экспозиции окиси скандия в плазме – один

час сорок семь минут. В результате мы получили восстановление половины от начального количества окиси скандия (50% Sc и 50% Sc_2O_3).

Четвертый эксперимент был проведен с порошком LaCl_3 . Эксперимент был подобен трём, приведенным выше. В качестве добавочного газа в плазму вводился гелий. Полное давление газовой смеси составляло $7,4 \cdot 10^{-2}$ Торр. Были выполнены две экспозиции: в первой экспозиции в течение одного часа сорока семи минут мощность электронного пучка была 2,25 кВт; во второй экспозиции в течение двух часов мощность электронного пучка была 2,25 кВт. Полученный в результате эксперимента продукт восстановления содержал 20% LaCl_3 , 15% LaCl и 65% чистого лантана.

Последний пятый эксперимент – восстановление скандия из ScCl_3 . Этот эксперимент также был аналогичен четырем вышеописанным. В качестве добавочного газа в плазму вводился гелий, и полное давление было тот же, что и в четвертом эксперименте. Мощность электронного пучка составляла 2 кВт. Полное время экспозиции было один час сорок минут (пять раз по двадцать минут). Как и в эксперименте по восстановлению скандия из окиси скандия, мы получили в результате восстановления половины хлорида скандия (50% чистого скандия, 20 ScCl_3 и 30% Sc_2Cl_3).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выполненные эксперименты показали, что восстановление металлов (железо, медь, скандий, лантан) из окислов и хлоридов в водородной плазме пучково-плазменного разряда было достаточно успешным, (не менее 50%). Как правило, восстановленные металлы были получены в порошковой форме, особое внимание следовало уделить проблеме транспортировки полученных металлических образцов из установки для избежания их окисления. Обычно полное давление газа было 10^{-2} Торр, доля водорода (по давлению) – 10%, остальные 90% – аргон. Также использовались и другие смеси. Был сделан переход на более низкое давление (10^{-4} Торр), обеспечивающий появление мягкого рентгеновского излучения. Было выполнено сравнение результатов для более высокого (10^{-2} Торр) и более низкого давления (10^{-4} Торр). При работе на более низком давлении можно обходиться без добавления аргона и дейтерия. Выполненные исследования представляют определённый интерес с точки зрения использования водородной плазмы пучково-плазменного разряда для прямого восстановления окисей редких щелочно-земельных металлов.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный результат подтверждает возможность использования метода прямого восстановления металлов из окисей и хлоридов в водородной плазме для получения высокочистых металлов из высокочистых окислов и хлоридов. Мы не достигли полного восстановления окислов металлов и хлоридов. Возможной причиной могла быть чрезмерная толщина слоя исходного порошка и недостаточное его перемешивание. Из-за этого трудно говорить о

выходе реакции и производительности процесса. В любом случае, полученные результаты подтверждают возможность создать технологию прямого восстановления высокочистых металлов из окислов или хлоридов. Имеются два основных пути проведения дальнейших исследований: извлекать восстановленный металл из окисла или хлорида и попытаться достичь полного восстановления окисла (хлорида) металла до металла. Решение проблемы полного восстановления окисла металла до металла возможно путём увеличения плотности ионов водорода в плазме, например, путём уменьшения добавок аргона и использования только водородной плазмы. После завершения экспериментов была выполнена реконструкция установки "Оратория-10". Минимальное давление остаточного газа в рабочей камере теперь составляет 10^{-6} Торр. Пучково-плазменный разряд устойчиво загорается и горит в широком диапазоне давлений водорода от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} Торр и выше при энергии электронов в пучке от 2 до 6 кэВ и токе пучка от 0,5 до 2 А. В этом режиме наблюдается устойчивая генерация рентгеновского излучения с энергией квантов до 250 кэВ. Наличие генерации рентгеновского излучения свидетельствует о существовании группы "горячих" электронов с энергией много больше, чем энергия электронов пучка. Горячие электроны появляются в пучково-плазменном разряде при равенстве плазменной частоты колебаний удвоенной ларморовской частоте колебаний. Существование такого режима также является подтверждением того, что процесс восстановления металла из окисла осуществляется в пучково-плазменном разряде с достаточной эффективностью. Необходимо также принимать во внимание возможность генерации рентгеновского излучения в экспериментах с пучково-плазменным разрядом, с точки зрения безопасности обслуживающего персонала. Данный режим представляет интерес при выполнении экспериментов в более тонких слоях исследуемых веществ при меньших начальных давле-

ниях газа и без добавления аргона. В этом отношении следует указать, что в пучково-плазменном разряде нагрев плазмы происходит в большей степени вследствие турбулентных явлений нагрева, чем просто поддержание разряда вследствие парных столкновений [3]. Результат с генерацией рентгеновского излучения в пучково-плазменном разряде известен в физике горячей плазмы, начиная с 1963г. Следует также отметить, что появлению горячих электронов и рентгеновского излучения в пучково-плазменном разряде необходимо уделять должное внимание. С одной стороны, это демонстрирует возможности данного типа разряда, с другой стороны, требует точности и аккуратности в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.A. Ivanov, G.B. Levadny, et al. Investigation of Dissociation and Synthesis in Plasma Chemical Reactors Based on Plasma-Beam Discharge. // *4-th Int. Symp.Pl.Ch. (ISPC-4)*. Zurich, August 1979, 427–232.
2. A.A. Ivanov, G.B. Levadny, S. Klagge. The Investigation of Dry Etching Process of Refractory Materials in Beam-Plasma Discharge // *5-th Int.Symp.Pl.Chem. (ISPC-5) Contr/Papers*, p.336–339, Edinburgh, 1981.
3. A.A. Ivanov. The present state and development trends of discharges. Physics and chemistry of plasmas. // *Phenomena in Ionized Gases (XXII ICPIG)* Hoboken, NJ July-August 1995, p.41–74.
4. R.A. Meger, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, M. Lampe, D. Leonhardt, W.M. Manheimer, D.P. Murphy, and S.G. Walton. Beam-generated plasmas for processing applications. Paper V12 // *Bull. Am. Phys. Soc.*, 2000, v.45, 323
5. R.A. Meger, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, M.Lampe, D. Leonhardt, W.M. Manheimer, D.P. Murphy, and S.G. Walton // *Phys. Plasmas* 2001, v.8, 2558.