Изготовление лазерных мишеней на основе низкоплотной (10 мг/см³) углеродной пены

Е. М. Писарев, Н.А. Пхайко, С.А. Лекомцев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина», Снежинск, Россия

В лазерных используются двухслойные мишени, представляющие собой массивную вольфрамовую подложку с нанесенным на одну из ее сторон слоем низкоплотного (от 10 до 100 мг/см³) покрытия толщиной от 100 до 300 мкм. Структура данного покрытия должна быть однородной, с размерами пор значительно меньше диаметра фокусного пятна лазера.

В работе представлена экспериментальная отработка простого способа изготовления низкоплотного углеродного покрытия на основе дегидрогенизации органического материала (парафина). Показано, что варьированием параметров технологического процесса можно регулировать плотность материала от 10 до 100 мг/см³. Исследования проведенные на растровом электронном микроскопе показали, что данный материал представляет собой пористую структуру с размером пор 250÷500 нм, стенки которых состоят из фуллеренов диаметром 60÷80 нм.

Введение

Для проведения лазерных экспериментов требовалось изготовление двухслойных мишеней, представляющих собой массивную вольфрамовую подложку с нанесенным на одну из ее сторон слоем низкоплотного (от 10 до 100 мг/см3) покрытия. Структура данного покрытия должна быть однородной, с размерами пор меньше 500 нм. Конструкция мишени представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Конструкция лазерной мишени

Изготовление мелкоячеистой пены из органических материалов

В качестве одного из перспективных органических материалов нами была выбрана сажа. Промышленная сажа производится путем термического преобразования (обычно при температуре 1150 – 1400 °C) жидких и газообразных органических материалов. Данная технология применяется при изготовлении технического углерода Т-900, имеющего насыпную плотность ~100 – 400 мг/см3 и используемого в металлургии в качестве легирующей добавки [1].

Согласно ароматической модели [2], первичная сажевая частица возникает в результате коагуляции больших полициклических органических молекул. В процессе горения или пиролиза исходного углеводородного вещества происходит его термическое разложение (крекинг, дегидрогенизация). В результате неупругих столкновений продуктов разложения формируются структуры типа полиароматических макромолекул, химическое объединение которых приводит к формированию углеродных кластеров, являющихся зародышами (ядрами) сажевых частиц. В результате роста сажевых зародышей при их столкновениях с реакционноспособными промежуточными продуктами разложения формируются сажевые частицы, которые в дальнейшем могут быть выстроены в фуллереноподобные поверхности (глобулы). При определенных условиях глобулы связываются между собой образуя прочный каркас, а зазоры между ними образуют поры.

В работе [3] исследовались частицы углерода образуемые в пламени метановой горелки. На рисунке 2 показано, что в V зоне образуются конгломераты углеродных наночастиц со средним размером Dp \approx 100 нм, при том, что отдельные глобулы имеют размер dpp \approx 23 нм. Синтез таких частиц является перспективным с точки зрения дальнейшего использования этой технологии в изготовлении низкоплотного материала.



Рисунок 2 – Размеры наночастиц углерода образуемые в разных зонах пламени метановой горелки

Отработка технологии изготовления мелкоячеистой пены из органических материалов

С целью отработки технологии получения углеродной пены проведен постановочный эксперимент. На рисунке 3 представлена его схема. В качестве подложки для формирования углеродного покрытия использовалось стекло КУ-1 Ø 22 мм и толщиной 8 мм, которое устанавливали внутрь пламени (зону V см. рисунок 1) парафиновой свечи на время от 20 до 180 секунд. Результаты эксперимента представлены в таблице 1. Плотность покрытия определялась по методу, представленному в работе [4].

Средства измерения:

- микроскоп ДИП-1, приборная погрешность измерений высоты ± 10 мкм;

- весы MB 210-А, погрешность измерений $\pm 0,02$ мг;
- секундомер СЦ-1, предел допускаемой погрешности не более ± 1 с.



Рисунок 3 – Проведение постановочного эксперимента 1 – Основание; 2 – Свеча; 3 – Зажим; 4 – Держатель образца; 5 – Образец

					Тиблица 1
Время	Macca	Масса образца	Macca	Толщина	ρ , MI/cm ³
осаждения, с	образца до	после нанесения	сажи, г	нанесенного	
	нанесения	сажи, г		слоя, мкм	
	сажи, г				
20	-	-	0,0015	150±10	32,0±2,1
30	10,82880	10,83124	0,0024	200±10	39,0±1,9
60	9,66270	9,66874	0,0060	370±10	52,0 ±1,4
120	9,91886	9,92876	0,0099	470±10	67,0±1,4
180	9,70193	9,71413	0,0122	560±10	69,0±1,2

На основании данных, представленных в таблице, построены зависимости плотности и толщины покрытия от времени. Они представлены на рисунке 4.



Рисунок 4 – Плотность (а) и толщина (б) слоя сажи в зависимости от времени экспозиции в пламени свечи

Из графиков на рисунке 4 видно, что при уменьшении времени экспозиции образца в пламени свечи, плотность покрытия значительно снижается, а скорость роста наносимого слоя (dh/dt), наоборот - растет. Поэтому был сделан вывод, что для уменьшения плотности наносимого слоя необходимо уменьшить длительность одного цикла нанесения, а необходимую толщину слоя набирать за счет увеличения количества циклов.

Один из образцов покрытий ($\rho = 20$ мг/см3) исследовался на оптическом микроскопе Olympus GX-53, объектив MPLFLN150XBD (×150 крат), окуляр WHN10XFN 22 (×10 крат). На рисунке 5 представлен внешний вид низкоплотного углеродного покрытия при увеличении 1500 раз.



Рисунок 5 – Увеличенное в 1500 раз изображение низкоплотного (р = 20 мг/см3) покрытия

На рисунке видно, что углеродное покрытие имеет пористую структуру, с размером пор менее 1 мкм. Но рассмотреть более детально структуру покрытия в оптический микроскоп не удалось.

Оптимизация угла установки подложки

Исходя из опыта предыдущих экспериментов, было спроектировано и изготовлено устройство, схема которого представлена на рисунке 6. Данное устройство работает следующим образом. Во время остывания образца, оператор, используя указатель рабочего положения образца, подстраивает все параметры системы до требуемых. Затем поворачивает подложкодержатель, и образец позиционируется в необходимой для нанесения зоне пламени свечи.

В качестве подложки использовались пластины из алюминия имеющие следующие габаритные размеры 12,5×12,5×1,5 мм. Нанесение низкоплотного материала проводилось через маску с рабочим окном диаметром 10 мм. Длительность цикла нанесения покрытия составляла 1 секунду (зона IV см. рисунок 1). Период остывания образца между циклами составлял 5 минут. Количество циклов равнялось 25.



В данной серии экспериментов также варьировали угол установки образца α (рисунок 7) по отношению к оси свечи с 90° до 60°. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.



Рисунок 7 – Схема изменения угла установки образца 1 – Образец; 2 – Фитиль; 3 – Свеча

					таолица 2
№ образца	Угол	Количество	Macca	Толщина	ρ, мг/см ³
	α, град	циклов	сажи, мг	нанесенного	
				слоя, мкм	
1	90	135	0,19±0,02	140±10	17±2
2	90	180	0,30±0,02	190±10	20±3
3	90	240	0,50±0,02	250±10	25±1
4	60	135	0,10±0,02	140±10	9±2

Тоблино 2

Как видно из таблицы, наименьшей плотностью обладает образец №4, поэтому был сделан вывод о положительном влиянии на снижение плотности наклона образца, относительно оси пламени свечи. Но провести исследование структуры данного образца не удалось, так как данное покрытие оказалось не долговечным.

Исследования структуры образца № 2 проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Ускоряющее напряжение менялось для выбора оптимальных параметров получения электронномикроскопических изображений. На рисунках 8а, 8б, 8в представлено увеличенное изображение одного и того же места на образце, полученное с энергией зондирующего электронного пучка равной 1 кэВ, 5 кэВ и 20 кэВ соответственно.



Рисунок 8 – Изображения пористого покрытия, снятые при увеличении ×10000, полученные при ускоряющих напряжениях зондирующего пучка электронов 1 кВ (а), 5 кВ (б) и 20 кВ (в).

На рисунке 9 представлено изображение низкоплотного покрытия, снятое при увеличении ×150000. Ускоряющее напряжение зондирующего электронного пучка составляло 20 кВ. На рисунке видно, что покрытие состоит из частиц близкой к сферической форме Ø 60 ÷ 80 нм, которые связаны между собой, образуя поры размерами 250...500 нм.



Рисунок 9 – Электронномикроскопическое изображение поверхности низкоплотного покрытия плотностью 20 мг/см3, снятое при увеличении ×150000

Разработка полуавтоматического приспособления для нанесения низкоплотных углеродных покрытий

Устройство полуавтоматического нанесения низкоплотного материала (рисунок 10) состоит из основания, закрепленного на нем подъемного устройства для свечи, поворотного указателя положения образца в пламени свечи и шагового двигателя, на оси которого закреплен держатель образца. Режим работы данного устройства циклический и состоит из двух операций: 1 -осаждение сажи на образец в пламени свечи (t = 0 - 30 сек); 2 -охлаждение образца (t = 1 - 10 мин). Длина держателя образца составляет 90 мм. Угловая скорость вращения шагового двигателя равняется 12 об/мин. Управление технологическим процессом происходит с помощью микроконтроллера ArduinoUNO.



Рисунок 10 – Устройство для нанесения углеродного покрытия в полуавтоматическом режиме 1 – Основание; 2 – Стойка шагового двигателя; 3 – Шаговый двигатель; 4 – Держатель образца; 5 – Образец; 6 – Фитиль; 7 – Подъемный механизм; 8 – Свеча; 9 – Поворотный указатель; 10 – Держатель свечи

Для проведения эксперимента использовалось два типа подложек. В качестве первого типа использовались стеклянные диски диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Нанесение низкоплотного материала проводилось на всю рабочую поверхность подложек. В качестве второго типа подложек использовались пластины из вольфрама, имеющие габаритные размеры $10 \times 10 \times 2$ мм. Нанесение низкоплотного материала проводилось на рабочую поверхность подложек через маску с рабочим окном диаметром 8 мм. В данном эксперименте изменялись длительность цикла нанесения покрытия, количество циклов, а также угол установки образца α . Нанесение покрытия проводилось в IV зоне (см. рисунок 2). Период остывания образца между циклами составлял 1 минуту. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

							Таолица 5
№ образца	Тип подложки	Угол α, град	Количеств о циклов	Экспозици я, с	Масса сажи, мг	Толщина нанесенного слоя, мкм	p, mr/cm³
2	1	90	45	0,5	0,23±0,02	100±10	117±12
3	1	90	45	1	$0,34{\pm}0,02$	120±10	144±12
4	1	90	45	2	$0,24{\pm}0,02$	130±10	94±7
5	1	90	45	3	$0,35\pm0,02$	100±10	180±20
6	1	45	135	0	$0,03{\pm}0,02$	140±10	10±7
7	2	45	180	0	0,14±0,02	190±10	10±1
8	2	45	270	0	$0,25\pm0,02$	290±10	9±1

Как видно из данных, представленных в таблице, изменениями условий техпроцесса нанесения покрытия возможно менять как его плотность от 10 до 180 мг/см3, так и его толщину от 0 до 290 мкм. Следует отметить, что образцы покрытий, изготовленные под углом 45° относительно оси пламени свечи, обладают не только малой плотностью, но и более устойчивы к переноске, чем образцы изготовленные под углом в 60°. Также необходимо отметить, что покрытия, изготавливаемые данным способом, имеют равномерную толщину по всей рабочей плоскости. Измеренная разнотолщинность не превышает погрешности измерений. На рисунке 11 представлен внешний вид готовой мишени в контейнере, также изображение мишеней, участвовавших в лазерных экспериментах.



Рисунок 11 – Внешний вид готовой мишени в контейнере, также изображение мишеней, участвовавших в лазерных экспериментах

На основе представленной технологии возможно изготовление не только низкоплотных покрытий, но и свободновисящих пористых пленок. В качестве примера, на рисунке 12 представлены стадии роста такого покрытия, осаждаемого в пламени свечи на медную сетку с размером ячейки 350 мкм. Диаметр проволоки сетки составляет 100 мкм. Нанесение покрытия проводилось циклически по 30 секунд. Исследование проводилось на ДИП-1, диаметр его поля зрения составляет 1,225 мм.



Рисунок 12 – Стадии роста свободновисящего пористого покрытия, при нанесении его в течение 30 с (а), 60 с (б) и 90 с (в)

Заключение

Выполнена экспериментальная отработка способа изготовления низкоплотного углеродного покрытия на основе дегидрогенизации органического материала (парафина). Показано, что варьированием параметров технологического процесса можно регулировать плотность материала от 9 до 180 мг/см³. На растровом электронном микроскопе (РЭМ) проведены исследования структуры углеродного покрытия с плотностью 20 мг/см³. Оно состоит из пор, имеющих размер 250÷500 нм, стенки которых состоят из фуллеренов диаметром 60÷80 нм.

Литература

1. ГОСТ 7885-86.

2. Березкин В.И., Углерод: замкнутые наночастицы, микроструктуры, материалы СПб.:Издательство «АртЭго», 2013. – 450 с.

3. M. Botero, Y. Sheng, J. Akroyd, J. Martin, Internal structure of soot particles in a diffusion flame. PreprintCambridge Centre for Computational Chemical Engineering. August 23, 2018. DOI: 0.1016/j.carbon.2018.09.063

4. ГОСТ 409-2017 Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности;