

УДК 541.16:182

***Г.В.Шувалов, И.В.Клековкин, А.П.Ильин,
Д.В.Тихонов, А.В.Коршунов, Л.О.Толбанова***

Шувалов Геннадий Владимирович – канд. техн. наук, заместитель директора по науке Сибирского НИИ метрологии.

Клековкин Иван Владимирович – ведущий инженер Сибирского НИИ метрологии.

Ильин Александр Петрович – д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой Общей и неорганической химии (ОНХ) ТПУ.

Тихонов Дмитрий Владимирович – канд. техн. наук, доцент кафедры ОНХ ТПУ.

Коршунов Андрей Владимирович – канд. техн. наук, доцент кафедры ОНХ ТПУ.

Толбанова Людмила Олеговна – канд. техн. наук, доцент кафедры ОНХ ТПУ.

МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ МЕТАЛЛОВ В НАНОСОСТОЯНИИ

Изучены физико-химические свойства порошков молибдена и вольфрама, полученных с помощью электрического взрыва проводников в газовых средах. Для диагностики нанопорошков предложено использовать величину площади удельной поверхности (среднеповерхностный диаметр частиц), распределение по диаметру частиц нанопорошка, параметры химической активности нанопорошка. Выбранные характеристики позволяют однозначно идентифицировать нанопорошок и сравнивать его с другими нанопорошками.

Ключевые слова: нанопорошок, диагностика, электрический взрыв, параметры химической активности.

***Gennady V. Shuvalov, Ivan V. Klekovkin, Alexander P. Ilyin,
Dmitry V. Tikhonov, Andrey V. Korshunov, Ludmila O. Tolbanova***

DIAGNOSTIC METHODS OF METALS IN NANOSTATE

Physical and chemical properties of molybdenum and tungsten nanopowders, produced by wire electrical explosion in gas media, were studied. Value of specific square (middle surface particle diameter), particles distribution on diameter, parameters of chemical nanopowders activity for

nanopowders diagnostics offered to use. Uniquel to identify nanopowder and to compare it with other nanopowders selected characteristics allow.

Key words: nanopowder, diagnostic, electrical explosion, parameters of chemical activity.

Введение

Стремительное развитие нанотехнологий в ведущих странах мира требует быстрого решения проблем аттестации и сертификации продукции наноиндустрии. Согласно Федеральной целевой программе «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2010 годы», в Сибирском федеральном округе создаются элементы инфраструктуры Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии. Головным предприятием Центра является Сибирский НИИ метрологии (г. Новосибирск), объединяющий ряд НИИ СО РАН и ВУЗов.

Проблема диагностики наноматериалов связана с их нестабильностью и высокой реакционной способностью, а также с необходимостью использования оборудования нового поколения. Цель статьи – обоснование физико-химических методов анализа и соответствующих параметров для диагностики нанопорошков металлов.

Для исследования процессов, протекающих в процессе диагностики, в работе использованы нанопорошки молибдена и вольфрама. Их получили с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) на опытно-промышленной установке УДП-4Г, принципиальная схема которой показана на рис. 1 [3].

Установка работает следующим образом. От высоковольтного источника питания 1 заряжается емкостной накопитель энергии 2. Механизм подачи проволоки 3 обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки 4 между двумя электродами 5 и 11. При достижении проволокой пробивного промежутка до высоковольтного электрода 5 срабатывает коммутатор 6, происходит разряд емкостного накопителя на этот отрезок проволоки и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе 7. Отделенный от порошка газ с помощью вентилятора 8 подается в камеру. Объем разрядной камеры 9 перед работой вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой.

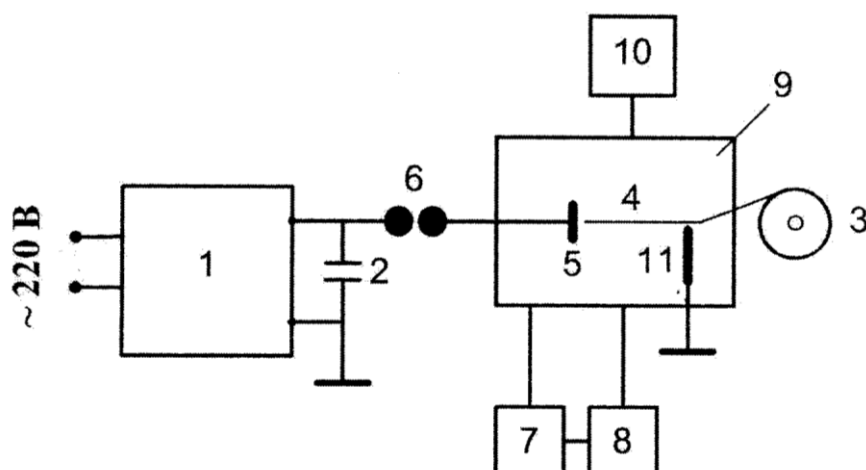


Рис. 1. Принципиальная схема установки УДП-4Г для производства нанопорошков с помощью ЭВП: 1 – источник питания; 2 – накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый проводник; 5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель нанопорошка; 8 – вентилятор; 9 – взрывная камера; 10 – система газового снабжения; 11 – заземленный электрод

Эти функции выполняет система газового снабжения 10. В качестве газовой атмосферы при производстве порошков молибдена использовался аргон, аргон с добавкой 10 % об. азота, азот и азот с добавкой 5% об. водорода. Давление рабочего газа в разрядной камере установки составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па. После получения проводилось пассивирование порошков медленным окислением компонентами воздуха.

Измерение тока в контуре проводилось с помощью омического шунта и осциллографа С8-17. Напряжение на взрывающемся проводнике измерялось с использованием омического делителя напряжения. Коммутация накопителя энергии и взрываемых проводников проводилась с помощью управляемого разрядника. Электрический взрыв проводников осуществляли в режиме «быстрого взрыва» с бесконечной паузой тока или с дуговой стадией. Энергетические параметры электровзрыва регулировались путем изменения зарядного напряжения, величины зарядной емкости или длины взрываемого проводника. Величина удельной введенной в проводник энергии (e) принимала значения от 0,8 до 1,0 e (e_c – энергия сублимации материала проводника), а энергии дуговой стадии (e_d) – от 0,2 до 1,6 e_c . Параметры электрического контура установки: емкость батареи конденсаторов $C = 2,32$ мкФ; напряжение зарядки накопителя энергии $U = 19...29$ кВ; индуктивность разрядного контура $L = 0,58$ мкГн.

Для получения нанопорошков взрывали молибденовые и вольфрамовые проводники диаметром 0,3 и 0,2 мм, длиной 0,07 и 0,06 м. Содержание примесей металлов в молибденовом проводнике составляло не более 0,4 % мас. Полуколичественный фазовый анализ состава полученных порошков проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения трубки. Дисперсность и форму частиц определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840. Определение площади удельной поверхности порошков осуществлялось с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Функции распределения частиц порошка по диаметру были получены с помощью анализатора «Mastersizer 2000». Химическую активность порошков исследовали с помощью термического анализа, включающего термогравиметрию (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА). В работе использовали термоанализатор Q-600 (США) научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 20-1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха.

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния энергетических характеристик ЭВП на дисперсность получаемых порошков молибденовые проводники диаметром 0,3 мм и длиной 0,07 м взрывали в атмосфере аргона. Регулирование энергии, введенной в проводник до взрыва, и энергии дуговой стадии разряда осуществлялось за счет изменения зарядного напряжения. Условия получения порошков молибдена и значения площади удельной поверхности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена в зависимости от энергетических параметров электрического взрыва

№	U , кВ	e/e_c	e_d/e_c	$S_{уд}$, м ² /г
1	29	0,8	1,6	3,30
2	19	0,9	0,2	2,50
3	24	0,9	0,8	2,55
4	21	1,0	0,4	2,37
5	27	1,0	1,1	3,15

Изменение зарядного напряжения в условиях проводимых экспериментов от 19 до 29 кВ существенно увеличило энергию, выделяемую в дуговом разряде: $e_d/e_c = 0.2...1,6$. Величина же удельной введенной в проводник энергии e/e_c в данных экспериментах менялась незначительно – от 0,8 до 1,0. Поэтому четкой зависимости дисперсности порошков от величины энергии, введенной в проводник, в исследованном диапазоне энергий установить не удалось [1].

На рис. 2 показана зависимость площади удельной поверхности порошков молибдена от энергии дуговой стадии разряда. Увеличение дисперсности порошков наблюдается после превышения энергии дуговой стадии до $1,0e_c$. Порошки молибдена наибольшей площадью удельной поверхности ($S_{уд} = 3,3 \text{ м}^2/\text{г}$) получены для случая, когда энергия дуговой стадии принимала максимальное значение в условиях данного эксперимента – $1,6e_c$.

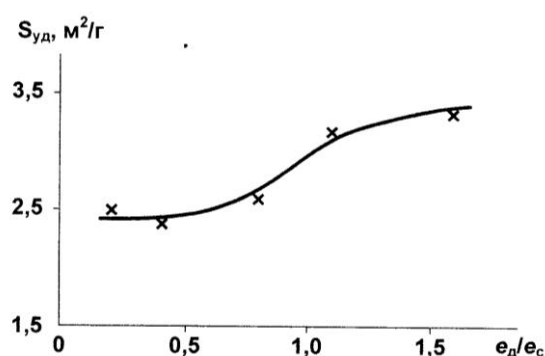


Рис. 2. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена от энергии дуговой стадии

Полученные порошки молибдена имеют трехмодальное распределение частиц по диаметру (рис. 3), характерное для всех электровзрывных порошков, что связано с механизмом разрушения проводника и последующего охлаждения первичных продуктов ЭВП [3]. Первый максимум соответствует диаметру частиц 0,1 ...0,12, второй – 0,6...0,9, третий – 3...8 мкм.

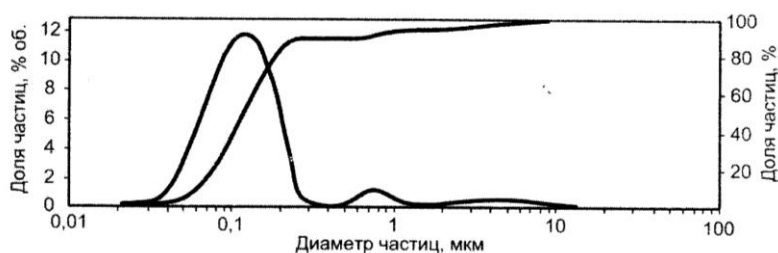


Рис. 3. Распределение по диаметру частиц порошка молибдена, полученного при ЭВП в аргоне при $e/e_c = 0,9$ и $e_d/e_c = 0,8$ (образец № 3, табл. 1)

Анализ снимков, полученных с помощью растрового электронного микроскопа показал, что продукты электровзрыва молибденовых проводников представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму. Среди частиц микрометрового диапазона имеются частицы, диаметр которых меньше, чем 100 нм. Частицы нанометрового диапазона покрывают поверхность больших частиц и образуют индивидуальные агломераты.

Активность полученных порошков молибдена (образец 1, табл. 2) определяли с помощью дифференциального термического анализа при нагревании в воздухе. Процесс окисления порошка протекал в две стадии с максимумами 441 °С и 517 °С (рис. 4) с увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – крупная фракция. При дальнейшем нагревании, начиная с 784 °С, наблюдался эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI). На термограмме нанопорошка (НП) молибдена при температуре ~307 °С наблюдался эффект выделения тепла (~8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре НП молибдена.

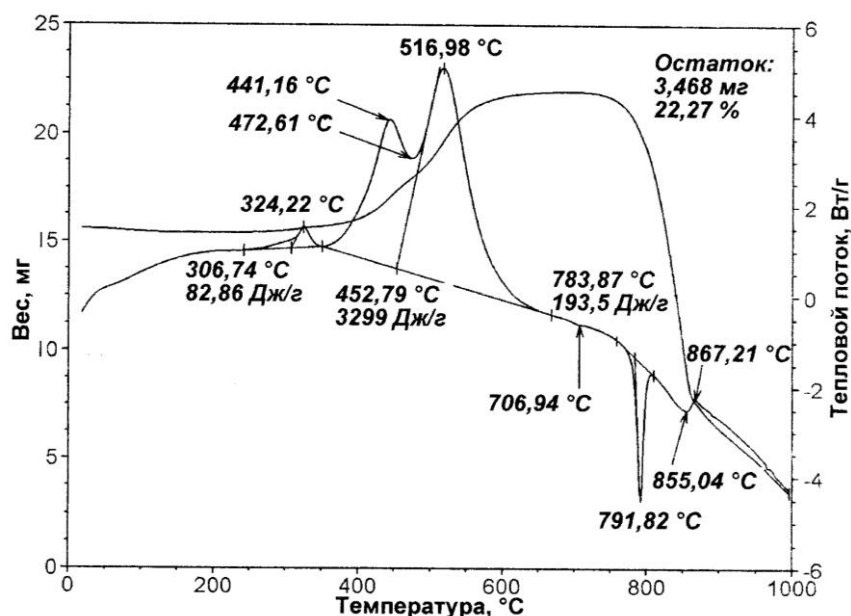


Рис. 4. Термограмма нанопорошка молибдена, полученного в атмосфере аргона при $\epsilon/\epsilon_c = 0,6$ и $\epsilon_d/\epsilon_c = 0,6$

По результатам ДТА были рассчитаны параметры активности НП молибдена: температура начала окисления $T_{н.о.} = 350$ °С; степень окисленности $\alpha = 42,3$ %; максимальная скорость окисления $V_{max} = 0,007$ мас.%/с; удельный тепловой эффект составляет 3299 Дж/г.

По данным электронно-микроскопических исследований частицы порошков вольфрама имеют также сферическую форму и гладкую поверхность (рис. 5). Наряду с частицами микронной фракции в порошках имеется фракция частиц, диаметр которых менее 100 нм. Мелкие частицы покрывают поверхность частиц микронных диаметров и образуют отдельные агломераты. Необходимо отметить, что все частицы представляют собой сферы, что указывает на прохождение их через жидкофазное состояние и на действие сил поверхностного натяжения.

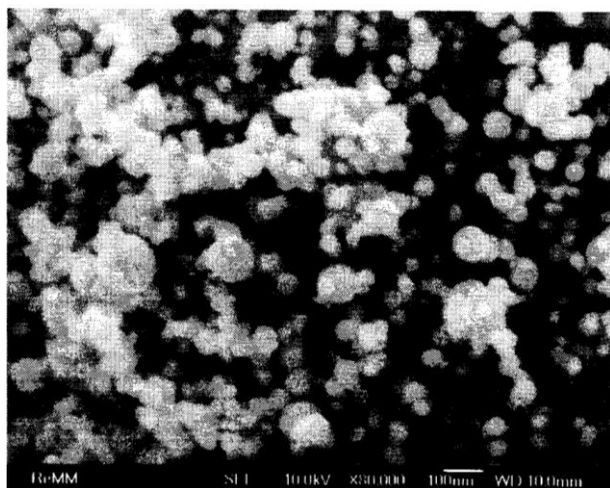


Рис. 5. Микрофотография частиц нанопорошка вольфрама (образец 2, табл. 1)

Для исследования влияния состава газа на дисперсность порошков вольфрама эксперименты по электрическому взрыву вольфрамовых проводников различных диаметров были проведены в следующих средах: в атмосфере аргона, в аргоне с добавкой 10 об. % азота, в азоте и в азоте с добавкой 5 об. % H_2 . Условия экспериментов и значения площади удельной поверхности полученных порошков представлены в табл. 2. Давление газа во всех случаях составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па, кроме образца 9, который был получен при ЭВП в среде азота при давлении 0,3 атм. Длина взрывааемых проводников $l = 60$ мм.

Таблица 2

**Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков вольфрама
в зависимости от состава газа во взрывной камере**

№	d , мм	U , кВ	e/e_c	e_d/e_c	Газ	$S_{уд}$, м ² /г
1	0,2	13,7	0,5	0,8	Ar	1,5
2	0,2	13,7	0,5	0,7	Ar+10 об. % N ₂	1,8
3	0,2	13,7	0,5	0,7	N ₂	1,9
4	0,2	13,7	0,5	0,7	N ₂ +5 об. % H ₂	1,9
5	0,3	22,9	0,4	1,1	Ar	1,9
6	0,3	22,9	0,4	1,1	Ar+10 об. % N ₂	2,4
7	0,3	22,9	0,7	0,8	N ₂	1,7
8	0,3	22,9	0,7	0,8	N ₂ +5 об. % H ₂	1,7
9	0,3	22,9	0,4	0,9	N ₂ , 0,3·10 ⁵ Па	2,6

Результаты, представленные в табл.2, показывают, что состав газа в разрядной камере при взрыве существенно влияет на дисперсность порошков. Так, при электрическом взрыве вольфрамового проводника диаметром 0,2 мм использование азота в качестве окружающей среды позволило получить порошки вольфрама с большей площадью удельной поверхности ($S_{уд} = 1,9$ м²/г). При электрическом взрыве вольфрамового проводника диаметром 0,3 мм порошки высокой дисперсности ($S_{уд} = 2,4$ м²/г) были получены в среде аргона с добавкой азота, что в этом случае объясняется не только влиянием состава газа-среды, но и высоким значением энергии дуговой стадии разряда ($e_d/e_c = 1,1$), как это было показано ранее.

Порошки вольфрама максимальной дисперсности в условиях данных экспериментов удалось получить, понизив давление азота с $1,5 \cdot 10^5$ до $0,3 \cdot 10^5$ Па. Площадь удельной поверхности порошков в этом случае составила 2,6 м²/г.

Таблица 3

**Параметры химической активности при нагревании в воздухе порошков,
полученных электровзрывом вольфрамовых проводников**

№ образца из табл. 2	T_1 , °C	T_2 , °C	α , % $\leq 1000^\circ\text{C}$	$v_{ох}$, %
1	310	465	23,7	0,0061
3	310	470	23,8	0,0070
4	320	475	23,9	0,0065
9	310	515	23,7	0,0097

Для исследованных образцов характерна зависимость на второй стадии – стадии интенсивного окисления – от вида рабочего газа и от давления (табл. 3). Температура начала окисления второй стадии T_2 повышается при использовании химически активных газов и при уменьшении давления во взрывной камере. Максимальную скорость окисления имеет образец, полученный в азоте при давлении $0,3 \cdot 10^5$ Па, что объясняется наибольшей дисперсностью этого образца. Параметры термической активности тесно коррелируют с дисперсностью исследованных порошков и с условиями их получения.

Заключение

Для диагностики металлов в наносостоянии предлагается использовать метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), метод определения функций распределения частиц порошка по диаметру (седиментационный анализ), электронную микроскопию и термический анализ. В результате применения этих методов нанопорошок характеризуется следующими численными характеристиками: наноструктурные характеристики (форма, размеры, состояние поверхности, площадь удельной поверхности); распределение частиц по диаметру; параметры химической активности (инертности); содержание примесей с помощью элементного анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 4. С. 68-70.
2. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. 148 с.
3. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2000. 237 с.