

УДК 621.762

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АКТИВНОГО ГАЗА НА ДИСПЕРСНОСТЬ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

© Канд. техн. наук О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов

Томский политехнический университет
ФГНУ «Научно-исследовательский институт высоких напряжений», г. Томск

В работе исследован дисперсный, фазовый и химический состав порошков, полученных электрическим взрывом медных проводников в среде аргона с добавками воздуха. Установлено, что при малых добавках воздуха (0,5–1 об. %) полученные порошки имеют высокую площадь удельной поверхности (10,5–11 м²/г) и содержат в своем составе ~80 % металлической меди. С дальнейшим увеличением содержания активного газа в аргоне (до 20 об. % и более) дисперсность снижается и изменяется фазовый состав продуктов — увеличивается выход оксида CuO.

Введение

Повышение надежности и безопасности техники, работающей в жестких и напряженных условиях эксплуатации при воздействии электрических и магнитных полей, высоких температур, механических нагрузок, требует разработки новых материалов с высокими эксплуатационными свойствами. К настоящему времени пути улучшения свойств и характеристик веществ в стабильном компактном состоянии практически исчерпаны. Одним из способов придания веществу качественно новых свойств является снижение размеров структурных фрагментов веществ до нанометрового диапазона (≤ 100 нм). В импульсных быстропротекающих процессах, таких как электрический взрыв проводников (ЭВП), формирование частиц нанопорошков (НП) происходит в сильно неравновесных условиях со стабилизацией в них метастабильных состояний, что обеспечивает повышенную активность НП во многих процессах.

По своей природе ЭВП как метод получения НП сочетает в себе признаки диспергационных методов — проводник разрушается под действием электрического тока и методов испарения-конденсации — значительная часть материала проводника (30–40 %) в процессе электровзрыва переходит в газообразное состояние. Причем доля металла, перешедшего в пар, увеличивается в зависи-

мости от величины введенной в проводник энергии, но получение только паровой фазы считается невозможным. ЭВП характеризуется следующими особенностями: время взрыва составляет 10^{-5} – 10^{-8} с; величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг; температура в момент взрыва может достигать значения $>10^4$ К; давление $\sim 10^9$ Па; скорость разлета продуктов составляет от 1 до 5 км/с.

Важным преимуществом электровзрывной технологии является возможность регулирования свойств конечных продуктов ЭВП — дисперсного, фазового, химического состава и других с помощью электрических параметров. Низкие затраты энергии (<10 кВт·ч/кг) обусловлены прямым нагревом проводника электрическим током без участия теплоносителей и высокой скоростью нагрева ($>10^7$ К/с), обеспечивающей адиабатические условия передачи энергии проводнику. Электровзрывная технология в отличие от других технологий позволяет получать на одном и том же оборудовании НП металлов, сплавов, интерметаллидов и ряда химических соединений. Выход порошков по алюминию составляет 50 г/ч, а по вольфраму — 300 г/ч при производстве на одной установке. Электровзрывная технология является экологически безопасной: процесс наработки нанопорошков проводится в замкнутой камере, технологические выбросы отсутствуют.



Назаренко О.Б.
доцент кафедры
экологии и
безопасности
жизнедеятельности



Тихонов Д.В.
старший научный
сотрудник ФГНУ
«НИИ высоких на-
пряжений»

Частицы порошков, получаемые методом ЭВП, как правило, имеют сферическую форму, в то же время НП являются полидисперсными системами. Диапазон размеров частиц электровзрывных нанопорошков изменяется в очень широких пределах — от $5 \cdot 10^{-9}$ до 10^{-3} м. Дисперсный состав порошков является одним из важнейших параметров, определяющих их технические характеристики (насыпную плотность, сыпучесть, угол откоса, реакционную способность и др.), а следовательно, и области применения. С повышением дисперсности НП металлов (при уменьшении размера частиц менее 100 нм) увеличивается их активность [1], но при этом снижается и содержание металлов в частицах. Например, содержание металлического алюминия в продуктах электрического взрыва алюминиевых проволок в среде водорода составляет 93,4 % — для порошка со среднеповерхностным диаметром 0,29 мкм и 86,3 % — для порошка со среднеповерхностным диаметром 0,12 мкм [2]. Кроме того, получение НП с размерами меньше 30 нм нецелесообразно в связи с низкой температурой спекания, нестабильностью к окислению при пассивировании и агломерацией. В инертных средах порошки таких размеров спекаются по диффузионному механизму, а в химически активных средах взаимодействуют со взрывом. Поэтому задача поиска условий получения НП, обеспечивающих высокую дисперсность и узкое распределение частиц по размерам в области 30—60 нм, является актуальной.

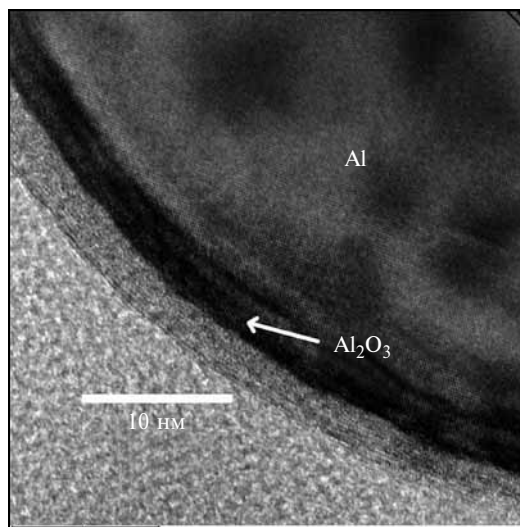
Известно, что дисперсный состав и другие характеристики нанопорошков за-

висят практически от всех условий взрыва: это в первую очередь энергетические параметры — удельное энергосодержание взрываемого проводника e/e_c (e — введенная в проводник энергия, e_c — энергия сублимации материала проводника), скорость ввода энергии или плотность мощности, энергия дуговой стадии [2]. Природа металла проводника и его геометрические размеры (длина и диаметр проводника), физико-химические свойства металла, микроструктура и субструктура проводника, свойства окружающей среды, давление и род газа, добавки химически активных газов в инертный газ, давление газовой среды, плотность (вязкость) конденсированной среды также оказывают влияние на дисперсность и другие свойства НП. Следует отметить, что свойства образующихся при ЭВП порошков сильно зависят не только от технологических параметров их получения, но и от условий пассивирования [3, 4]. По данным [4], при пассивации электровзрывных НП алюминия после их получения в среде аргона 1 %-ным раствором стеариновой кислоты в толуоле содержание металлического алюминия составляло на 9 мас.% больше, чем при пассивации медленным напуском воздуха.

Характерной особенностью НП металлов, полученных электрическим взрывом проводников в среде химически инертных газов, является наличие газовой оболочки из адсорбированного на поверхности частиц газа-среды, которая не дает возможности контактировать частицам НП и предохраняет их от спекания в течение продолжительного периода времени или до контакта с воздухом. При пассивировании порошков медленным напуском воздуха происходит десорбция газа-среды, адсорбция компонентов воздуха и формирование защитной оксидно-гидроксидной защитной оболочки.

Расчетным путем исходя из содержания оксидов и площади удельной поверхности установлено уменьшение толщины оксидно-гидроксидных пленок при снижении диаметра наночастиц [5]. Максимальная толщина пленки для частиц диаметром 0,3—0,5 мкм составляет 7—8 нм, а для частиц диаметром 0,1 мкм — 3—4 нм. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что частицы диаметром 80 нм имеют защитную пленку толщиной 2—3 нм (рис. 1).

Рис. 1.
Микрофотография частицы электровзрывного нанопорошка алюминия



Состав продуктов электрического взрыва алюминиевых и медных проводников

№ пп.	Материал проводника	Атмосфера	Давление, МПа	e/e_c	Фазовый состав
1	Al	Аргон	0,15	1,7	Al
2	Al	Аргон + 10 % воздуха	0,15	2,1	γ -Al ₂ O ₃ , Al
3	Al	Аргон + 20 % воздуха	0,15	2,2	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

Пассивированные медленным окислением электровзрывные НП заметно отличаются по структуре и свойствам от НП, полученных в равновесных условиях, в частности более высокой устойчивостью к окислению [3, 6]. Такое поведение порошков связано с особенностями формирования структуры частиц в условиях ЭВП и структуры оксидно-гидроксидного слоя при пассивировании. Уже при получении нанопорошков происходит формирование энергонасыщенной структуры, представляющей собой двойной электрический слой с положительно заряженным приповерхностным слоем, определяющим устойчивость нанопорошков к окислению [7].

Формирование защитных оксидно-гидроксидных пленок и их устойчивость в значительной степени зависят от условий пассивирования нанопорошков. Пассивирование путем медленного окисления добавками воздуха в «мягких условиях» без разогрева наночастиц позволяет сформировать более тонкие и более устойчивые пленки. Несмотря на уменьшение толщины оксидно-гидроксидных пленок, с увеличением дисперсности порошка массовая доля оксидов увеличивается. За счет этого содержание неокисленных металлов имеет пороговое значение в зависимости от диаметра: при диаметре менее 50–60 нм наблюдается катастрофический рост содержания продуктов окисления.

Процесс пассивации может быть проведен непосредственно в процессе взрыва, при этом снижается пирофорность, упрощается процесс и сокращается время пассивации. Добавки к аргону химически активных газов (O₂, N₂ и других окислителей) приводят к формированию пассивирующих пленок на частицах во время электровзрыва и одновременно к повышению дисперсности продуктов ЭВП [8, 9]. Уменьшение характерного размера частиц в этом случае происходит за счет снижения вклада агломерации и спекания в процесс разлета продуктов ЭВП. При температуре

менее 2000 °С оксид и нитрид алюминия находятся в твердом виде, что исключает возможность жидко-капельной коалесценции и спекания частиц. Для алюминия вероятность укрупнения частиц по механизму жидко-капельной коалесценции сохраняется до 660 °С. К сожалению, пассивация защитными пленками, сформированными при охлаждении частиц в процессе ЭВП, приводит к существенному снижению содержания алюминия в частицах порошка до 70–80 мас. %.

В проведенных экспериментах [10] увеличение содержания воздуха в аргоне с 10 до 30 об. % при электрическом взрыве алюминиевых проводников диаметром 0,25 мм вместе с увеличением дисперсности привело к полному окислению металлического алюминия в процессе ЭВП. Состав продуктов электровзрыва, по данным рентгенофазового анализа (РФА), в зависимости от условий эксперимента представлен в таблице. Давление газа в разрядной камере составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па.

Очевидно, что для повышения дисперсности порошков металлов представляет интерес исследование свойств нанопорошков, полученных при малом содержании активных газов (менее 2 об. %) в рабочем объеме разрядной камеры.

В данной работе исследовано влияние малых добавок активных газов в инертный газ на дисперсность, фазовый и химический состав нанопорошков, полученных электрическим взрывом медных проводников.

Материалы и методика эксперимента

Исследования проводились на опытно-экспериментальной установке УДП-4Г ФГНУ «НИИ высоких напряжений», основными элементами которой являлись высоковольтный источник питания, емкостный накопитель энергии, реакционная камера, система газоснабжения, управляемый искровой разрядник. Перед проведением эксперимента реакционная камера вакуумировалась и

заполнялась аргоном с добавлением воздуха (0,5, 1, 2, 10, 30 об. %). Измерение тока в контуре проводилось с помощью омического шунта и осциллографа С8-17. Напряжение на взрывающемся проводнике измерялось с использованием омического делителя напряжения. Электрический взрыв медного проводника диаметром 0,25 мм осуществляли при значении введенной энергии $1,8e_c$. Полуколичественный фазовый анализ состава полученных порошков проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием $CuK\alpha$ -излучения трубки. Форма и размер частиц определялась с помощью растрового микроскопа JSM-840. Термический анализ проводился на дериватографе Q-1000 при стандартных условиях: скорость нагрева $\sim 10^\circ C/мин$, масса исследуемых образцов $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ кг. Площадь удельной поверхности измерялась методом низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ).

Рис. 2. Штрихрентгенограммы продуктов электрического взрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха, об. %: 1 — 2; 2 — 1; 3 — 0,5; данные ASTM: 4 — CuO ; 5 — Cu_2O ; 6 — Cu

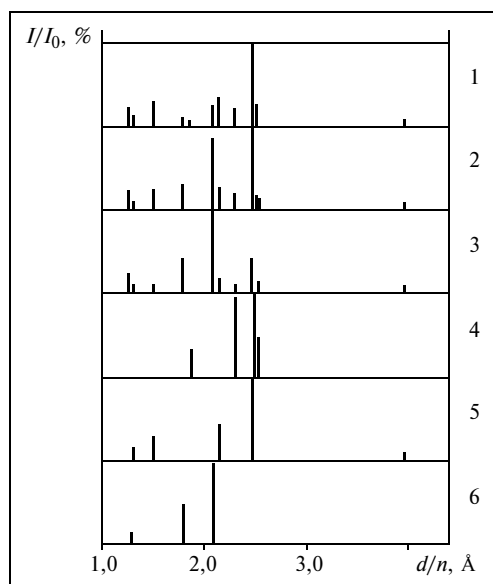
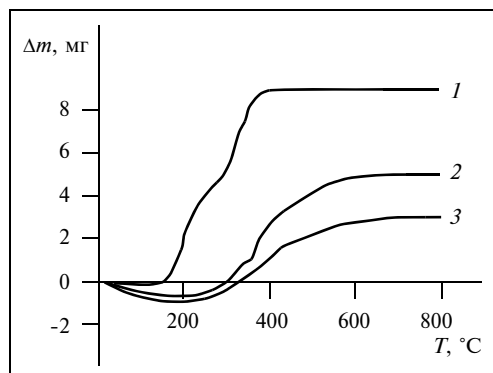


Рис. 3. Изменение массы при нагревании образцов порошков, полученных при электрическом взрыве медных проводников в газовых средах: аргон — 1, аргон + 10 об. % воздуха — 2, аргон + 30 об. % воздуха — 3



Результаты и обсуждение

По данным РФА, в случае добавки воздуха в аргон в количестве 0,5 об. % основным продуктом ЭВП являлась металлическая медь. Также в продуктах взрыва содержался оксид меди Cu_2O ($<20\%$) и следы оксида меди CuO . При повышении содержания воздуха в газовой смеси до 2 об. % основным продуктом становился оксид Cu_2O , содержание металлической меди уменьшалось до 20 %, а содержание CuO также не превышало 20 %. Штрихрентгенограммы продуктов электрического взрыва медных проводников в смеси аргона и малых добавок воздуха представлены на рис. 2.

Нанопорошки, полученные при электровзрыве медных проводников в аргоне и в среде аргона с добавлением воздуха (10, 30 об. %), были подвергнуты анализу на термическую устойчивость. По данным термического анализа построена зависимость изменения массы образцов при нагревании (рис. 3).

Зависимость выхода продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха, построенная по данным РФА и дериватографических исследований, приведена на рис. 4.

При охлаждении и разлете первичных продуктов диспергирования проводника они вступают в химические реакции с кислородом воздуха и при недостатке кислорода образуют преимущественно оксид меди Cu_2O ($T_{пл} = 1235^\circ C$). С увеличением концентрации кислорода в окружающем газе (в случае добавки воздуха в аргон 5 об. % и больше) при более низкой температуре Cu_2O доокисляется до оксида CuO , менее устойчивого, чем Cu_2O (CuO разлагается при температуре более $1000^\circ C$). Продолжительность

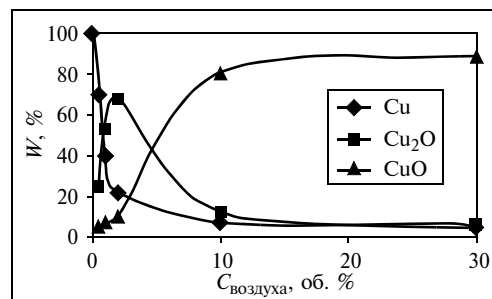


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха

процесса коагуляции увеличивается, чем объясняется меньшая дисперсность порошков при содержании воздуха в аргоне более 20 об. %: $S_{уд} = 8,8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Зависимость площади удельной поверхности продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха в смеси показана на рис. 5. Порошки имеют наибольшую дисперсность при содержании воздуха в аргоне 1–2 об. %: площадь удельной поверхности порошков составила $10,5\text{--}11 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднеповерхностному диаметру 60–65 нм. С увеличением содержания активного газа в аргоне дисперсность снижается и изменяется фазовый состав продуктов — растет выход оксида CuO .

Вывод

Для получения порошков металлов высокой дисперсности интерес представляют небольшие (менее 1 об. %) добавки химически активного газа в рабочий газ. В случае электрического взрыва медных проводников при удельной вве-

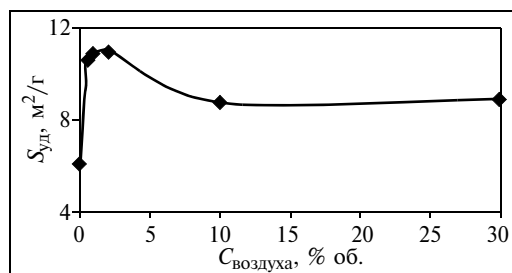


Рис. 5. Зависимость площади удельной поверхности продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха

денной энергии $1,8 \text{ ес}$ порошки имели наибольшую дисперсность при содержании воздуха в аргоне 0,5–1 об. %: $S_{уд}$ составила $10,5\text{--}11 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднеповерхностному диаметру 60–65 нм, при этом содержание металлической меди в продуктах взрыва составляло 80 мас. %. С дальнейшим увеличением содержания активного газа в аргоне дисперсность и содержание металлической меди снижаются, фазовый состав продуктов изменяется: выход оксида Cu_2O проходит через максимум при содержании воздуха в аргоне 2 об. %, оксид CuO становится основным конечным продуктом при содержании воздуха в аргоне 15–20 об. %

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. — М.: Наука, 1982. — 112 с.
2. *Назаренко О.Б.* Регулирование характеристик электровзрывных ультрадисперсных порошков. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Мат. VI Всеросс. (междунар.) конф. М., МИФИ, 2002. С. 295–296.
3. *Ильин А.П., Громов А.А.* Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. — Томск: Изд. Том. ун-та, 2002. — 154 с.
4. *Ильин А.П., Громов А.А., Тихонов Д.В.* Проблемы пассивации ультрадисперсных порошков алюминия // Перспективные материалы. 2003. № 2. С. 95–101.
5. *Ильин А.П., Ан В.В., Тихонов Д.В. и др.* Различные зависимости характеристик частиц и нанопорошков. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Материалы VII Всероссийской конф. М., МИФИ, 2005. С. 145–146.
6. *Ильин А.П.* Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 3. С. 94–97.
7. *Ильин А.П.* Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия ТПУ. 2003. Т. 306. № 1. С. 133–139.
8. *Лернер М.И.* Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: Дисс. ...к. т. н. Томск, 1988. — 155 с.
9. *Шаманский В.В., Степанян Е.В., Юрмазова Т.А. и др.* Влияние условий получения и хранения на дисперсность электровзрывных нанопорошков металлов. Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Мат. II Всерос. науч. конф. Томск, 2002. Т. 2. С. 228–230.
10. *Ильин А.П., Назаренко О.Б., Скоропад Л.В.* Анализ способов повышения дисперсности электровзрывных нанопорошков. Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование): Тез. докл. междунар. научно-практич. конф. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004. С. 102.