

УДК 541.16:182

Характеристики нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва луженых медных проводников в аргоне

© 2006 А.П.Ильин*, Д.В.Тихонов, Г.В.Яблуновский, В.В.Ан

НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете

E-mail: dv_1@mail.ru; an_vladimir@yahoo.com

**Томский политехнический университет*

E-mail: nanolab@hvd.tpu.ru

Поступила в редакцию 28 февраля 2006 г., окончательный вариант — 7 июня 2006 г.

Изучены нанопорошки, полученные электрическим взрывом медных проводников, покрытых тонким слоем олова. Показано, что дисперсность, фазовый и элементный состав поверхностных и приповерхностных слоев частиц зависят от энергетических характеристик электрического взрыва.

Nanopowder particles produced by electric explosion of tinned copper conductors are studied. It is shown that a dispersion, phase, and element composition of the surface and near the surface layers of the particles are depending on power characteristics of electric explosion.

Введение

Известно, что латуни широко используются в качестве антифрикционных материалов [1]. В последнее время сплавы меди с оловом стали использовать в качестве металлоплакирующих добавок в различные масла [2]. В то же время, система Cu-Sn не является только твердым раствором, в котором при определенных условиях могут образоваться твердые интерметаллиды, что совершенно изменило бы фрикционные характеристики пары латунь-металл.

Данная работа посвящена изучению фазового, химического и дисперсного состава, а также термической стабильности нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва луженой медной проволоки в среде газообразного аргона. Ранее были исследованы морфология, фазовый состав и динамика окисления порошков, полученных при электрическом взрыве проволочек из латуни марки Л63 [3], и было показано, что фазовый состав частиц такого

порошка является неоднородным. Их поверхность покрыта оксидом цинка, а при увеличении удельной энергии W/W_c , вводимой в проводник, дисперсность порошка возрастает и увеличивается доля исходной α -фазы, обедненной цинком.

Методика эксперимента

Образцы нанопорошков получали на установке УДП-4Г, блок-схема которой приведена на рис.1. Установка снабжена автоматическим устройством подачи проволоки в межэлектродный промежуток, где происходит диспергирование проводника импульсом электрического тока ($I \approx 30$ кА) за время 1-3 мкс. Для получения нанопорошков использовалась медная проволока диаметром 0,298 мм (ГОСТ 16-705-492-2005) с содержанием меди 99,93%, покрытая слоем олова 1-2 мкм. Из этой проволочки было изготовлено 6 образцов различной дисперсности, которая регулировалась путем изменения введенной в проводник энергии. Образец №7, в

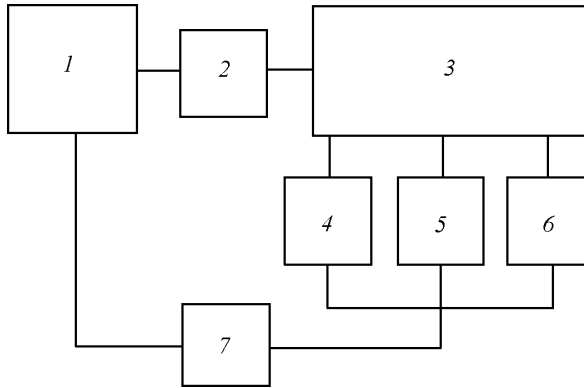


Рис.1. Блок-схема установки УДП-4Г. 1 — Емкостной накопитель энергии с зарядным устройством; 2 — коммутатор; 3 — взрывная камера с механизмом подачи проводника; 4 — вакуумная система; 5 — система заполнения установки рабочим газом; 6 — система циркуляции газа и отделения продуктов взрыва со сборником порошка; 7 — пульт управления.

отличие от других, был получен из медной проволоки без добавок олова, и по параметрам получения является аналогом образца №1.

Удельную введенную энергии и энергию дуговой стадии электровзрыва W_d/W_c изменяли путем регулирования напряжения U_0 , подаваемого на отрезок взрывающего проводника длиной l . Условия приготовления порошков приведены в табл.1. Электровзрывное диспергирование проволоки проводили с частотой 0,7 Гц в среде аргона.

После пассивации в среде аргона с контролируемым доступом воздуха образцы порошка подвергались анализу. Фазовый состав порошков изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. По методике [4] образцы порошков $\text{Cu}(\text{Sn})$ были проанализированы на химическую активность при нагревании на воздухе, термогравиметрический анализ порошков проводился с помощью дериватографа Q-1000. Химический и фазовый состав поверхности наночастиц оценивали по температуре начала их окисления T_n , которую определяли по методу Пилояна [5] с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Анализ поверхности частиц на глубину ~ 5 нм проводили методом микрорентгено-спектрального анализа, используя приставку фирмы Link к растровому микроскопу JEOL-840.

Результаты и обсуждение

Согласно экспериментальным данным, средне-поверхностный диаметр частиц с увеличением зарядного напряжения U_0 снижается, достигая минимума 0,08 мкм при напряжении 22 и 26 кВ (табл.1).

В табл.2 приведены результаты фазового анализа образцов. На рентгенограммах присутствовали рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям кристаллической фазы меди, практически совпадающие с данными картотеки JSPDS. Во всех образцах обнаружено присутствие оксида меди CuO , а в образцах 2 и 3 — также Cu_2O . По данным

Таблица 1

Параметры получения образцов нанопорошков из проволоки $\text{Cu}(\text{Sn})$ с помощью электрического взрыва

№ п/п	Зарядное напряжение, U_0 , кВ	Длина проводника, l , мм	Удельная введенная в проводник энергия, W/W_c	Удельная энергия дуговой стадии, W_d/W_c	Среднеповерхностный диаметр частиц, мкм
1	26	82	1,86	0,33	0,08
2	24	82	1,61	0,20	0,09
3	22	82	1,37	0,07	0,08
4	20	82	1,19	0	0,12
5	18	82	0,98	0	0,16
6	16	82	0,82	0	0,18

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа образцов $\text{Cu}(\text{Sn})$.

Образец №	Интенсивность рефлексов I/I_{max} , %						
	$\text{Cu}(100\%), d=2,088\text{\AA}$	$\text{Cu}(46\%), d=1,808\text{\AA}$	$\text{Cu}(20\%), d=1,278\text{\AA}$	$\text{Cu}(17\%), d=1,09\text{\AA}$	$\text{Cu}(5\%), d=1,044\text{\AA}$	$\text{CuO}(100\%), d=2,52\text{\AA}$	$\text{Cu}_2\text{O}(100\%), d=2,47\text{\AA}$
1	100	35	18	16	5	2,0	—
2	100	35	18	16	5	2,0	7
3	100	35	18	15	5	2,0	5
4	100	36	18	16	5	1,5	—
5	100	37	18	17	5	1,5	—
6	100	38	19	16	5	1,0	—

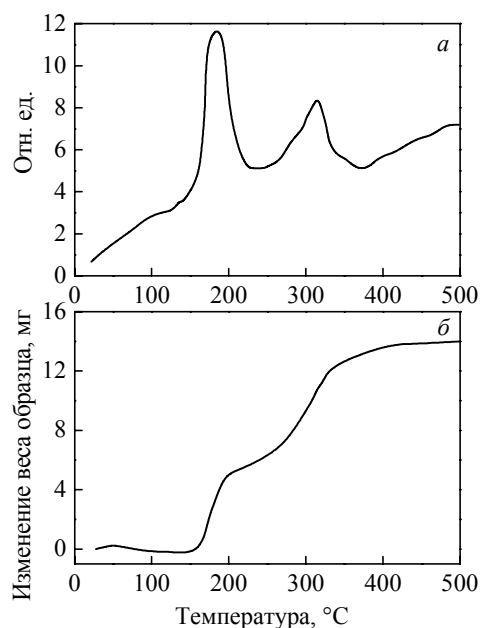


Рис.2. Типичная дериватограмма образцов порошка Cu(Sn) при нагревании на воздухе: *a* — дифференциальный термический анализ; *б* — термогравиметрический анализ.

рентгенофазового анализа не обнаружено смещения рефлексов фазы меди и отсутствуют рефлексы олова и интерметаллических соединений Cu-Sn (табл.2). Наличие рефлексов, относящихся к фазе Cu_2O , может быть связано с более высокой химической активностью частиц образцов 2 и 3 при пассивировании, что, вероятно, способствовало формированию фазы высокотемпературного оксида меди Cu_2O . Процесс окисления при температурах до 500°C характеризуется двумя стадиями, которым предшествует стадия десорбции сорбированных газов и разложения нестойких соединений, что является типичным и для других нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва.

На рис.2 представлена типичная дериватограмма, полученная при нагревании порошка Cu(Sn) на воздухе. Результаты термогравиметрического анализа приведены в табл.3.

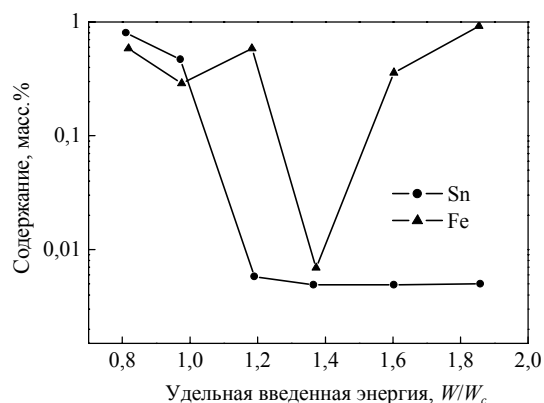


Рис.3. Зависимость содержания Fe и Sn в поверхностных и приповерхностных слоях частиц порошка от величины удельной энергии, введенной в проводник. Площадь зондирования 0,1 мкм².

Для образцов №5 и №6, полученных при низком значении введенной в проводник энергии, температура начала окисления T_n была на 15-20°C выше, чем для образцов №1 и №2, для которых температура T_n практически совпадает со значением T_n для образца меди без добавок олова (№7).

Данные микрорентгеноспектрального анализа показали, что с увеличением W/W_c содержание олова в поверхностном слое частиц порошка снижается от 0,81 до 0,005 масс.%, а содержание примеси Fe сначала снижается от 0,59 до 0,007 масс.% (при $W/W_c=1,37$), а затем возрастает до 0,89 масс.%. Ранее [6] было установлено, что при совместном взрыве проводников из разнородных металлов поверхностные и приповерхностные слои частиц порошка обогащаются более легколетучим металлом, либо металлом, имеющим более низкий коэффициент диффузии атомов около точки кристаллизации частиц. Это обогащение объясняется явлением конкурентной диффузии в процессе охлаждения разлетающихся продуктов взрыва проводника, в результате которой происходит перераспределения элементов в конечных продуктах электрического взрыва.

Таблица 3

Параметры активности нанопорошков Cu(Sn)						
Образец №	Масса образца, $m_{обр}$, мг	T_n , °C	T_k , °C	Δm , %	V_{max} , мг/с	V_{max} , %/с
1	47,4	170	500	18,1	0,0474	0,10
2	46,8	168	500	20,1	0,0474	0,10
3	46,6	172	500	20,4	0,0427	0,092
4	47,7	173	500	20,8	0,0449	0,094
5	48,1	185	500	19,8	0,0355	0,074
6	49,5	190	500	20,4	0,00734	0,015
7. Cu(26)-Ag	—	170	500	19,6*	—	—

* — нагрев до 800°C

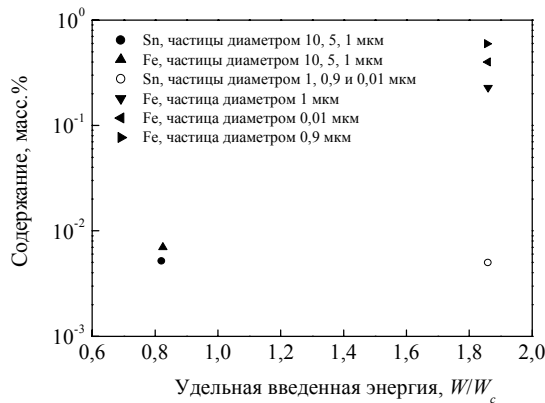


Рис.4. Содержание Fe и Sn в поверхностных и приповерхностных слоях некоторых частиц порошка разного диаметра в зависимости от введенной в проводник энергии.

В то же время, при обзорном зондировании образцов (площадь зондирования $1,2 \text{ мм}^2$) олова не было обнаружено, а содержание железа изменялось от 0,005 до 0,85 масс.%. В некоторых частицах порошка содержание олова в поверхностных и приповерхностных слоях не менялось при увеличении введенной в проводник энергии W/W_c , а содержание железа при увеличении W/W_c в интервале 0,82–1,86 увеличивалось с 0,007 до 0,6 масс.%(рис.4).

На поверхности частиц диаметром ~1, 1-5 и 10 мкм содержание атомов олова не превышает 0,009 масс.%, что объясняется перераспределением элементов за счет явления конкурентной диффузии при охлаждении частиц жидкого металла в процессе разлета продуктов электровзрыва [6].

Выводы

1. Добавка ~1 масс.% олова путем нанесения в виде покрытия на поверхность медной проволоки не оказывает заметного влияния на зависимость дисперсности частиц нанопорошка, получаемого при электрическом взрыве этой проволоки, от энергии, вводимой в нее при электровзрыве.

2. С увеличением вводимой в проводник энергии и, соответственно, дисперсности порошка содержание CuO в частицах порошка снижается. В частицах с максимальной дисперсностью наблюдается образование высокотемпературного оксида Cu_2O . Основной фазой в порошках является кристаллическая медь.

3. С уменьшением вводимой в проводник энергии температура начала окисления нанопорошков $\text{Cu}(\text{Sn})$ при нагревании на воздухе увеличивается на ~20°C.

4. Экспериментально установлено, что температура окончания тепловыделения равна 500°C и одинакова для всех нанопорошков $\text{Cu}(\text{Sn})$, полученных в разных условиях, и нанопорошка Cu без добавок олова. Минимальный прирост массы при окислении наблюдается для образца, полученного при максимальной введенной энергии. Единственным параметром активности, который симбатен величине введенной в проводник энергии, является скорость окисления порошков.

5. С увеличением введенной в проводник энергии W/W_c выше 1,1–1,3 содержание олова в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц резко уменьшается. Содержание примесного железа в частицах порошка имеет минимум при $W/W_c = 1,37$.

Литература

1. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1980, с.360–370.
2. Фришберг И.В., Золотухина Л.В., Харламов В.В. Восстановление повреждений поверхности при работе пары трения в присутствии ультрадисперсного порошка медного сплава. МиТОМ, 2000, №7, с.21–23.
3. Ляшко А.П., Савельев Г.Г., Тихонов Д.В. Морфология, фазовый состав и окисление порошков, полученных электрическим взрывом латунных проволочек. ФХОМ, 1992, №6, с.127–130.
4. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия. Физика горения и взрыва, 2001, №4, с.58–62.
5. Шестаков Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987, 456 с.
6. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава. Дисс. ... канд. техн. наук. Томск, 2000, 240 с.