

Список литературы:

1. Лямина Г.В., Илела А.Э., Двилис Э.С., Божко И.А., Гердт А.П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 3. – С. 55–62.
2. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Далбанбай А., Колосов П.В., Чепкасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 2. – С. 120–125.
3. С.В. Матренин, А.И. Слосман. Техническая керамика: Учебное пособие – Томск.: Издательство, 2004. – 36 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ МЕДНЫХ НАНОПОРОШКОВ

*М.И. Лернер, д.т.н., профессор,
П.С.Рыбьянец, студент гр. 4АМ31*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (952)-893-74-24
E-mail: kapustax@mail.ru*

В последние годы интерес к наноматериалам резко возрос благодаря многочисленным исследованиям, показавшим, что при переходе от микро- к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления, растворимости, условий перестройки кристаллической структуры, характера кинетики протекающих на поверхности частиц химических процессов, параметров электропереноса и магнетизма [1]. К примеру, введение всего 0.5 – 5wt.% наноматериалов в промышленные смеси снижает температуру спекания на 400 – 800 °С и сокращает его время в несколько раз.

Рост производства и расширение областей применения нанопорошков (НП) различных металлов обуславливает потребность в изучении их свойств. Результаты исследования окисления меди в массивном состоянии при нагревании на воздухе приведены во многих монографиях и статьях и разработаны достаточно хорошие модели протекающих процессов массо- и электропереноса [2]. Однако исследования меди в порошковом виде проведены в недостаточном объеме.

В данной работе исследуются процессы низкотемпературного спекания нанопорошков меди полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП). Подробно изучен процесс спекания порошка на начальной стадии, а именно в интервале температур от 20 до 230 °С.

Методика эксперимента. Исследуемые образцы состоят из смеси микронного и нанометрового (50нм) порошков меди с тремя разными соотношениями нанопорошков: 5% нанопоразы, 10% и 20% соответственно. Образцы для испытаний представляют собой спрессованные из порошка таблетки. Частицы нанопорошка покрыты слоем оксида. Усилие прессования составляет 20 кН, диаметр образцов 30мм, вес 4,5 гр.

Сопротивление образца определялось косвенным методом через регистрацию тока и напряжения, и рассчитывалось формуле (1):

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

Образец помещался в подогреваемую металлическую ячейку между электродами 1 и 4 (рис. 1), соединенными с приборами измерения тока, напряжения и температуры. Температура нагрева образца контролировалась с помощью цифровых мультиметров.

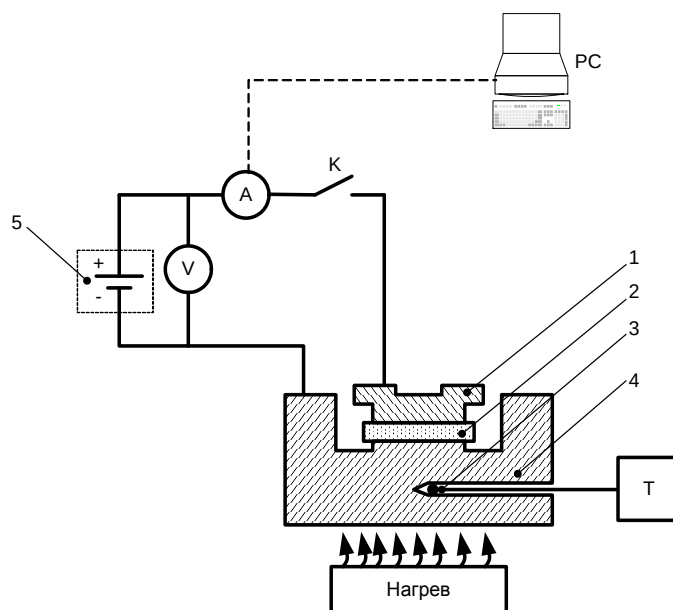


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: 1 – верхний электрод измерительной ячейки; 2 – исследуемый образец; 3 – термопара (Cr-Al); 4 – нижний электрод измерительной ячейки; 5 – источник постоянного напряжения (аккумуляторная батарея WP5-12, 12 В, 5 Ач); Т – прибор измерения температуры Digital Multimeter M890C; V – прибор измерения напряжения – Digital Multimeter DT838; A – прибор измерения тока Digital Multimeter Aglient 34410A; K – кнопка «измерения».

Нагрев образцов производился в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона, начинался с температуры 20 °С и продолжался до 230 °С. Спеченные образцы далее подвергались рентгенофазному анализу и электронно-микроскопическому исследованию. Распределение частиц по размерам было определено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEM 100CXII).

Результаты эксперимента. В свободно насыпанном состоянии электровзрывные металлические НП ввиду низкой плотности являются широкозонными полупроводниками, однако при приложении достаточно большого давления между составляющими отдельных частиц возникает контакт, нанопорошок становится электропроводящим материалом [3]. При постоянно приложенном напряжении на прессованный образец нанопорошка, сила электрического тока является характеристикой термической устойчивости нанопорошков и проводимости материала образца на воздухе.

При нагреве образцов НП Cu наблюдалось резкое снижение значения удельного электросопротивления (рис. 2, 3). В ходе эксперимента было отмечено, что падение

удельного сопротивления начинается незамедлительно при начале нагрева образца, начиная с 20 °С и вплоть до 170 °С.

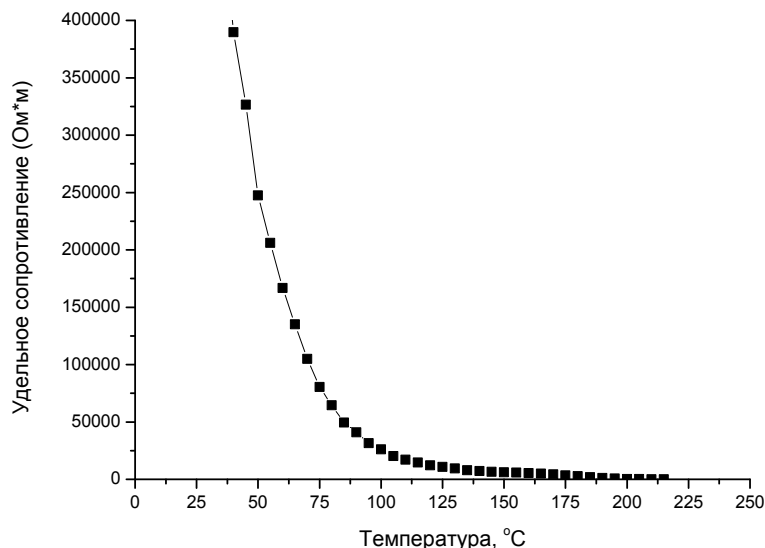


Рис. 2. Спекание образца медь 20% нанодисперсии в атмосфере аргона.

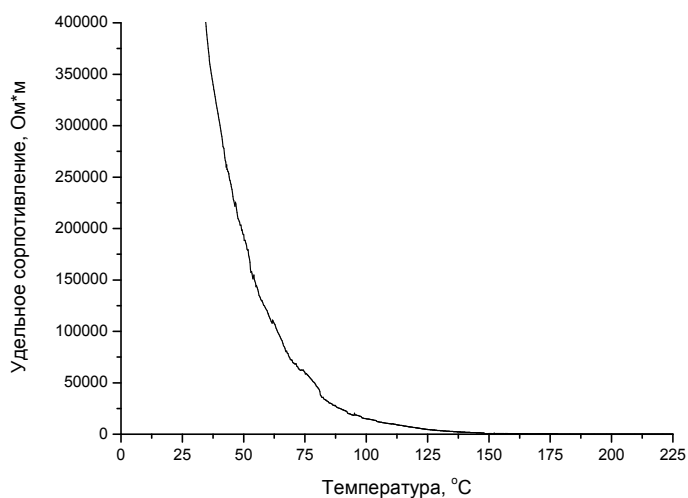


Рис. 3. График зависимости электросопротивление – время для Cu 20% 50нм.

Поскольку сопротивление порошков сильно зависит от степени экранирования их контактной поверхности оксидными или адсорбционными слоями, то величина удельного сопротивления также связана с содержанием оксида. Характер проводимости нанопорошка металла, в зависимости от среднего размера его частиц, определяется прежде всего степенью их окисленности. Из-за малых площадей соприкосновения между частицами контактное давление уже при свободной насыпке порошка достигает высоких значений, при которых поверхностный слой может подвергаться пластическим деформациям или разрушению. Электрическая

проводимость НП меди резко возрастает вследствие того, что оксидные пленки разрушаются с образованием контактных зон между металлическими основами частиц.

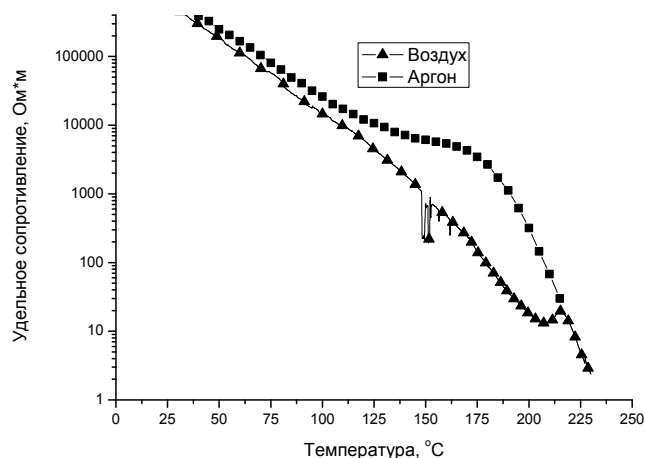


Рис. 4. Сравнение спекания образца меди 20% нанодисперсии в атмосфере аргона и воздуха. Для более наглядного отображения данных удельное сопротивление приведено в логарифмическом масштабе (шкале).

После 170 °C процесс спекания образцов в разных средах имеет различия. На рисунке 4 видно, что при спекании в среде аргона в интервале температур 170-180 °C наблюдается небольшое плато на кривой, за которым следует дальнейшее снижение значения удельного сопротивления. Поскольку в ходе эксперимента герметизация не была идеальной, и в таре присутствовал кислород, то наблюдаемый перегиб может быть обусловлен окончанием процесса окисления образца и началом его спекания. В воздушной же среде, где процесс окисления происходит интенсивнее, данный перегиб наблюдается при температурах 215-220 °C.

Дальнейшее снижение удельного сопротивления обусловлено образованием спаек между наночастицами и, соответственно, образованием проводящих каналов. Спекание начинается с наиболее мелкой фракции, сопровождается образованием перешейков, которые постепенно утолщаются, сцепляя частицы в прочный агрегат. После прогрева порошка увеличивается число утолщенных перешейков, а также уменьшается количество самых мелких частиц (рис. 5).

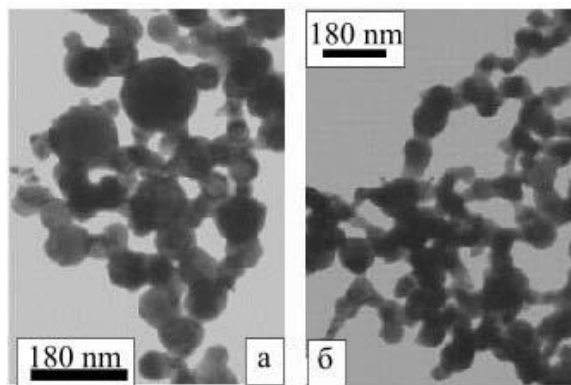


Рис. 5. Изображение частиц меди: а) исходных и б) прошедших термообработку.

Рентгенофазовый анализ (рис. 6, 7) образца Cu с 20% нанопорозы показал, что содержание CuO в образце увеличилось на 8%, а Cu₂O на 31%.

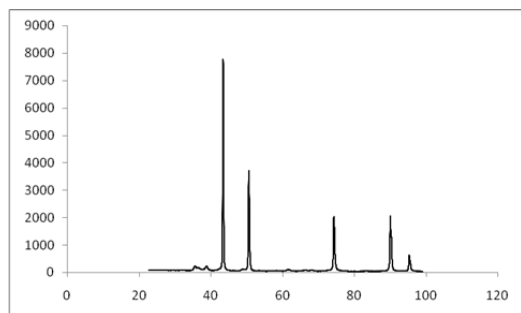


Рис. 6. Исходный образец Cu.

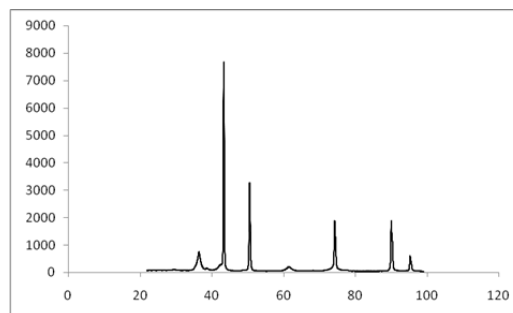


Рис. 7. Спеченный образец Cu.

Выводы:

1. Падение сопротивления у образцов уже на начальной стадии нагрева может быть обусловлено тем, что в процессе прессования частицы нанопорошка контактируют оксидными оболочками между собой, при более высоком давлении оксидные оболочки разрушаются, и возникает контакт между металлическими составляющими отдельных частиц, т.е. имеется наличие перешейков в нанопорошках уже в процессе их прессования.

2. Оксидный слой, покрывающий поверхность частиц оказывает сильное влияние на их электропроводящие свойства. Поскольку сопротивление порошков сильно зависит от степени экранирования их контактной поверхности оксидными или адсорбционными слоями, то величина удельного сопротивления также связана с содержанием оксида. Характер проводимости нанопорошка металла, в зависимости от среднего размера его частиц, определяется степенью их окисленности.

3. Вследствие того, что оксидные пленки в металлических порошках разрушаются с образованием контактных зон между металлическими основами частиц, электрическая проводимость образца резко возрастает.

4. Характерная температура спекания для НП меди в атмосфере аргона составила 170 °С, 215 °С для воздуха вне зависимости от процентного содержания нанопорозы.

Список литературы:

1. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С.28–36.
2. Галанов А.И., Савельев Г.Г., Лернер М.И. и др. Особенности спекания электровзрывных наноразмерных порошков // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП9): Сб. докл. IX Междунар. конф. – Кемерово, 2004. – Т. 2. – С. 119–123.
3. А. П. Ильин, А. В. Мостовщиков, Л. О. Толбанова. Процессы окисления на воздухе нанопорошка меди при нагревании и пропускании электрического тока // Перспективные материалы. – 2010. – № 6.