

УДК 546.62

СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОПОРОШКАХ МЕДИ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

Л.О. Толбанова, А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Изучены с использованием записи электропроводности при нагревании в воздухе, термического и рентгенофазового анализе процессы в нанопорошках меди. Измерения электропроводности проводились при постоянном напряжении на образце, равном 20 В. При 250...260 °С наблюдалось резкое нарастание электрического тока. При охлаждении электропроводность снижалась, но оставалась больше по величине, чем при нагревании. В тоже время температура начала окисления исходного нанопорошка меди не превышала 190 °С. Наличие в составе оксидной плёнки двух кристаллических фаз оксидов меди(I) и меди(II) приводило к химическому диспергированию оксидов на кластеры и к нарушению сплошности оксидной плёнки.

Введение

Нанопорошки (НП) металлов после их пассивирования в воздухе и коагуляции представляют собой аэрогели, насыпная плотность которых в десятки раз меньше, чем стандартные значения плотностей металлов, например, насыпная плотность НП алюминия может составлять 0,08 г/см³ [1]. В этом случае дисперсионная среда – частицы НП, дисперсная фаза – воздух. После пассивирования поверхность наночастиц покрыта газовой оболочкой, нет контакта между поверхностями частиц, поэтому в свободно насыпанном состоянии НП металлов являются диэлектриками. При прессовании частицы сначала начинают контактировать оксидными оболочками между собой, а при более высоком давлении оксидные оболочки разрушаются, и возникает контакт между металлическими составляющими отдельных частиц. Прессованные под высоким давлением НП металлов становятся электропроводящими.

Практический интерес представляют НП металлов, спрессованные до 0,4...0,6 от плотности массивного металла. Пористые прессовки могут быть сенсорами на определённые вещества в газовой фазе. Кроме того, возможно их использование в качестве датчиков температуры окружающей среды. Анализ литературы показал, что вопрос об электропроводности нанопорошков металлов изучен недостаточно, чтобы решить эти практические проблемы. НП металлов представляют собой метастабильные системы, хотя часть их характеристик может изменяться во времени непрерывно. Поэтому с точки зрения теории необходимо исследование влияния релаксационных процессов в наночастицах и НП на их устойчивость при хранении и нагревании. Целью настоящей работы являлось исследование термической устойчивости и электропроводности НП меди при нагревании в воздухе.

Характеристики исследуемых нанопорошков и методики эксперимента

В работе были использованы НП меди, синтезированные с помощью электрического взрыва проводника (ЭВП) в среде аргона. Нанопорошки были получены с помощью установки УДП-4Г в

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, рис. 1.

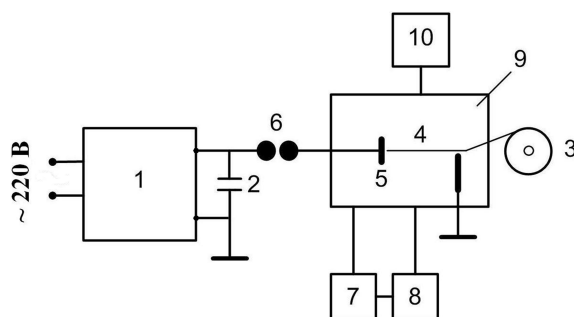


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г: 1) источник питания; 2) накопитель энергии; 3) механизм подачи проволоки; 4) взрываемый отрезок проволоки; 5) высоковольтный электрод; 6) коммутатор; 7) накопитель НП; 8) вентилятор; 9) камера; 10) система вакуумирования и подачи газа

Взрываемая проволока с помощью механизма подачи – 3 непрерывно движется во взрывную камеру – 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя – 2 от источника питания – 1. При достижении проволокой пробивного зазора происходит взрыв отрезка проволоки – 4. Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора – 8 поступает в накопитель – 7, где НП отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора – 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки для Al составляет 50 г/ч, а для W – 300 г/ч. Для других металлов производительность установки УДП-4Г лежит в пределах 50...300 г/ч.

Характеристики получаемых НП зависят от следующих электрических параметров: зарядное напряжение емкостного накопителя энергии U_0 ; емкость накопителя энергии C ; индуктивность разрядного контура установки L ; длина взрываемого проводника l ; диаметр взрываемого проводника d ; давление аргона во взрывной камере P ; удельная энергия, введенная в проводник, отнесенная к энергии дуговой стадии разряда, отнесенная к энергии сублимации металла W/W_s .

Полученные при определённых условиях электрического взрыва (ЭВП с бесконечной паузой тока) НП меди при их нагревании в специально очищенном азоте выделяют запасённую энергию, рис. 2. При этом тепловые эффекты не сопровождаются изменением массы НП.

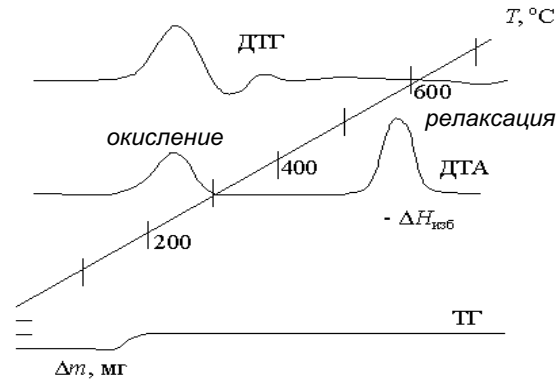


Рис. 2. Дериватограмма НП меди, полученного в среде газообразного аргона. Нагрев со скоростью 10 град/мин в потоке азота. Масса навески 0,1946 г, ТГ – 50 мг, ДТГ – 1/3, ДТА – 1/10

Для исследования была изготовлена серия образцов НП меди различной дисперсности, и для них были рассчитаны параметры химической активности, таблица.

Таблица. Характеристики нанопорошков меди, полученных с помощью ЭВП

Обозначение образца	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Температура начала окисления, t _{н.о.} , °С	Прирост массы по термогравитограмме, мас. % (до 800 °С)	Приведенный тепловой эффект (S/Δm), отн.ед.
Cu-30	6,2 ± 0,2	165	20,1	1,5
Cu-28	8,2 ± 0,2	170	19,4	1,4
Cu-26	10,2 ± 0,3	170	19,6	1,6
Cu-24	5,7 ± 0,2	160	18,7	1,5
Cu-22	3,8 ± 0,2	170	19,8	1,5
Cu-20	3,7 ± 0,3	170	20,8	1,4
Cu-18	3,9 ± 0,1	170	20,6	1,2

Для проведения экспериментов был выбран образец Cu-28, который хранился в течение 2 лет в условно герметичной таре. Его термограмма приведена на рис. 3. Необходимо отметить, что после хранения температура начала окисления возросла на 20 °С, хотя остальные параметры химической активности практически не изменились.

Площадь удельной поверхности НП меди (Cu-28) составляла 8,2 м²/г. Распределение частиц подчиняется нормальнологарифмической функции с асимметрией в области крупных частиц. Форма частиц близка к сферической, что указывает на их формирование из жидкой фазы, рис. 4.

Согласно рентгенофазовому анализу (ДРОН-3.0), в исследуемом НП присутствует только фаза меди, по структуре соответствующая металлу в массивном состоянии. Согласно рентгеноструктурному анализу медь характеризуется увеличенным максимально на 0,2 % параметром кристаллической решётки. Пасси-

рованный медленным окислением в воздухе исследуемый НП Cu-28 согласно данным дифференциального термического анализа начинает окисляться при 190 °С. Параметры химической активности [2] НП Cu-28 имеют следующие значения: температура начала окисления 190 °С, степень окисленности (до 800 °С) – 14 %, максимальная скорость окисления 0,22 мг/мин, тепловой эффект окисления – 25 Дж/г. Компактирование исследуемых НП проводили путём одноосного прессования. При одном и том же усилии прессования была получена серия образцов меди, прессованных с плотностью 0,4...0,6 от плотности металла в массивном состоянии. Измерение электропроводности проводили на установке, рис. 5.

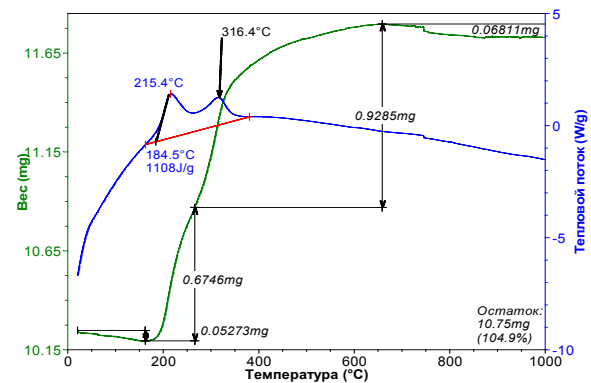


Рис. 3. Термограмма НП меди (Cu-28), скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух

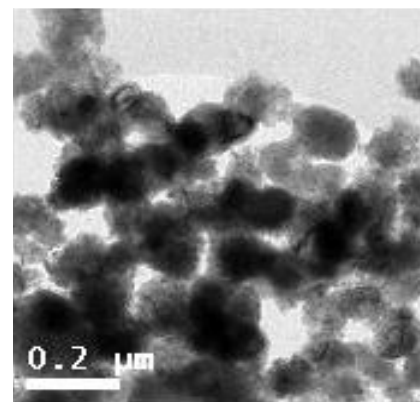


Рис. 4. Микрофотография нанопорошка меди (просвечивающий электронный микроскоп Philips CM 30)

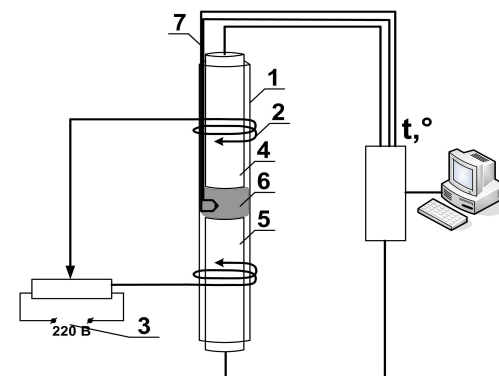


Рис. 5. Схема установки для измерения электропроводности нанопорошков

Установка представляет собой кварцевую трубку – 1 с нагревателем в виде нихромовой проволоки – 2, подключенным к источнику постоянного тока – 3. В трубку помещены два латунных электрода – 4, 5. Между электродами помещается исследуемый образец – 6, включается нагреватель. Температуру измеряли с помощью милливольтметра, в качестве датчика температуры использовали хромель-алюмелевую термопару – 7. Для измерения электропроводности использовали источник постоянного напряжения 20 В, согласующее устройство и компьютер.

Результаты экспериментов

Исследуемый образец помещали между электродами и измеряли начальный ток I_0 . При температуре 320 °С сила тока через образец была меньше чувствительности схемы. С включением нагрева происходил плавный рост температуры, при этом электропроводность росла нелинейно (рис. 3).

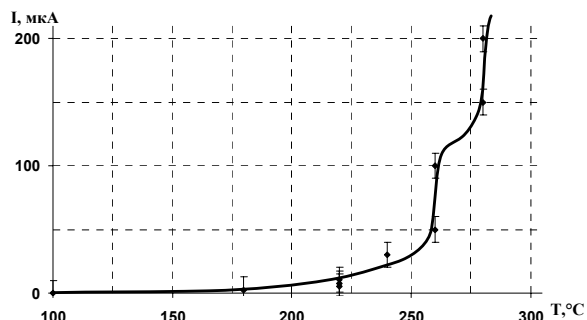


Рис. 6. Зависимость электропроводности нанопорошка меди от температуры при нагревании в воздухе

Из рис. 6 видно, что за постепенным ростом тока следует его резкое увеличение. При достижении определённой температуры (для меди 280...320 °С) происходило резкое нарастание тока – пробой. После выключения нагревателя проводилась запись электропроводности с уменьшением температуры (рис. 7).

Как видно из данных рис. 7, при повторном нагревании электропроводность образца возрастала уже при более низких температурах, и её резкий рост происходил уже при 80...90 °С. При охлаждении электропроводность образца снижалась, но

оставалась больше во всём температурном диапазоне (40...90 °С).

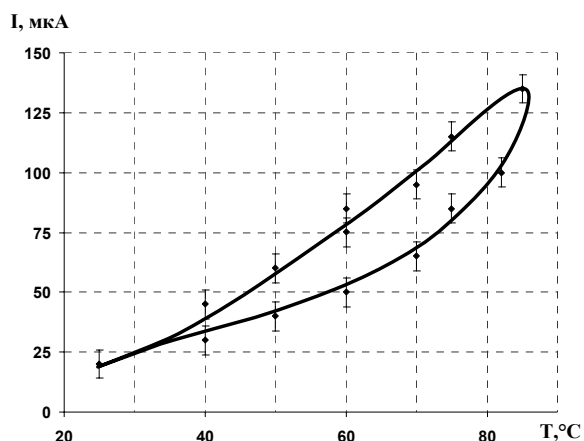


Рис. 7. Зависимость электропроводности нанопорошка меди при повторном нагревании и охлаждении

Выводы

1. При постоянном приложенном напряжении (20 В) на прессованный образец нанопорошка электропроводность является характеристикой термической устойчивости нанопорошков в воздухе. Температура начала окисления свободно насыпанного нанопорошка меди составляет 190 °С. В то же время резкое нарастание электропроводности прессованных образцов меди наблюдается в диапазоне 250...260 °С.
2. При повторном нагревании прессованного образца нанопорошка меди резкое нарастание электропроводности наблюдается при более низких температурах. Это указывает на возможное формирование каналов проводимости за счёт спекания наночастиц под действием электрического тока. Тем не менее, образующиеся каналы проводимости не образуют металлических проводников, что возможно связано с их одновременным окислением.
3. Прессованные нанопорошки меди не могут использоваться в качестве датчиков температуры даже в очень узком диапазоне вследствие необратимости протекающих процессов.
3. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.

Поступила 06.05.2008 г.