

УДК 546.56-121:544.778.4:544.016.2:543.573

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

А.В. Коршунов, А.П. Ильин

Томский политехнический университет

E-mail: androkor@mail.ru

Исследованы закономерности процесса окисления нанопорошков меди, полученных с помощью электрического взрыва проводников, при нагревании в воздухе в условиях линейно повышающейся температуры и в изотермическом режиме. Показана зависимость фазового состава продуктов их окисления от режима нагрева и характеристик исходных образцов. Рассмотрено влияние особенностей дисперсного состава порошков и степени их окисленности на значения температуры начала окисления, величину температурного интервала протекания процесса, значения максимальной его скорости. Установлено влияние дисперсного состава порошков на стадийность процесса их окисления.

Ключевые слова:

Нанопорошки меди, окисление в воздухе, термогравиметрия, фазовый состав продуктов.

Введение

Субмикронные и нанопорошки меди находят широкое применение для создания наноструктурированных функциональных материалов [1]. Интерес к таким материалам обусловлен тем, что их свойства в значительной мере отличаются от свойств материалов, полученных с использованием грубодисперсных порошков меди. Вместе с тем, проблема устойчивости наночастиц металлов, и меди в том числе, в кислородсодержащей атмосфере при обычных условиях и при нагревании всесторонне не изучена. Известно, что при окислении меди образуются оксиды Cu_2O и CuO , соотношение которых в продуктах реакции определяется внешними условиями, состоянием и чистотой металла. Поскольку эти оксиды в значительной мере различаются по структуре, термической устойчивости, степени нестехиометричности состава, механизм процесса окисления меди достаточно сложен, влияние размерного фактора на закономерности протекания реакции систематически не изучено [2].

Достаточно подробно исследован процесс высокотемпературного окисления компактной меди при различных парциальных давлениях кислорода [3, 4]. Известно, что ниже некоторого предельного значения парциального давления кислорода ($\sim 13,3$ кПа [4]) при окислении металлической меди

оксид CuO не образуется, единственным продуктом реакции при этом является Cu_2O . Поскольку P_{O_2} в воздухе составляет 21,28 кПа, окисление меди в воздухе протекает с образованием оксидной пленки сложного состава. Плотность и сплошность слоя окислы определяется соотношением Cu_2O и CuO . По Пиллингу и Бедворту [5], слой CuO обладает большим пассивирующим действием по сравнению с Cu_2O , поскольку является более плотным (молярные объемы Cu , Cu_2O и CuO составляют соответственно 7,2; 23,6 и 12,3 моль/см³). В [4] показано, что область существования CuO в воздухе лежит в интервале температур 250...1000 °С. При понижении P_{O_2} этот интервал сужается. При $P_{\text{O}_2} < 0,133$ Па и $t > 700$ °С общая скорость окисления меди весьма мала [4]. Известно [3,4], что оксид CuO образуется при последующем окислении Cu_2O , при этом существует определенная критическая толщина слоя Cu_2O на поверхности металла, выше которой образование пленки CuO возможно. Толщина этой пленки при $P_{\text{O}_2} = \text{const}$ определяется временем протекания процесса и температурой. В атмосфере воздуха при $t < 150$ °С CuO в составе оксидного слоя на поверхности меди практически отсутствует, его содержание проходит через максимум при 300...500 °С [3]. Для случая высокотемпературного окисления меди (при ~ 1000 °С) при $P_{\text{O}_2} \approx 100$ кПа расчеты по теории Вэгнера дают соотношение толщины слоев $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CuO}$,

равное 2500 [4]. Судя по данным [4], при $t < 750$ °С и P_{O_2} ниже атмосферного массовая доля CuO в оксидном слое не превышает 4 %; при повышенном P_{O_2} содержание CuO может достигать 10 %. При $t > 800$ °С содержание CuO практически не зависит от давления.

Известно ограниченное число работ, посвященных низкотемпературному окислению меди [6, 7]. Основное внимание в них уделено процессу зародышеобразования при формировании оксида Cu₂O на поверхности тонких пленок при низких парциальных давлениях кислорода.

Сопоставление литературных данных по закономерностям процесса окисления меди при относительно низких температурах (100...400 °С) показывает, что экспериментальные результаты в большинстве своем противоречивы и трактуются неоднозначно [2, 6, 7]. Процесс низкотемпературного окисления высокодисперсных порошков меди в воздухе практически не изучен. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение фазового состава продуктов окисления и стадийности реакции в зависимости от характеристик исходных порошков меди и температурного режима процесса.

Материалы и методы исследования

В работе использовали нанопорошки меди (НПМ), полученные методом электрического взрыва проводников (ЭВП) в НИИ высоких напряжений при ТПУ. Сущность метода ЭВП заключается в распылении проводника определенной длины под действием мощного импульса электрического тока (плотность тока до 10^{10} А/м²). Дисперсный состав НП, полученных таким способом, зависит от величины введенной в проводник энергии, диаметра проводника, электропроводности металла, давления газа во взрывной камере. После получения НПМ подвергали пассивированию в среде аргона с контролируемым напуском воздуха во избежание разогрева и последующего спекания образца. Далее пассивированные порошки хранили в условно герметичной упаковке. Использованные в работе образцы 1–3 НПМ были получены в 1999 г., образцы 4 и 5 – в 2006 г. (табл. 1). В контрольном эксперименте использовали грубодисперсный порошок меди марки ПМС. Распределение частиц НПМ по размерам изучали в среде этиленгликоля при помощи прибора Nanosizer ZS (Malvern Instruments; диапазон измерений 0,6 нм...6 мкм). Величину площади удельной поверхности образцов НПМ определяли с помощью метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Фазовый состав НПМ определяли при помощи метода рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-3М, Cu_{Kα}-излучение). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по результатам РФА по соотношению интенсивностей отражений с применением методики RIR [8]. Параметры решетки металлической меди и оксидов определяли путем полнопрофильного анализа дифрактограмм [8].

Закономерности процесса окисления порошков меди изучали с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора Q 600; нагрев образцов в воздухе проводили до 1200 °С при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 5 и 10 град./мин. По данным ДТА определяли содержание металлической меди в исходных образцах и рассчитывали кинетические параметры процесса окисления. Фазовый состав промежуточных продуктов окисления меди изучали путем отжига образцов при определенных температурах в муфельной печи с последующим рентгенофазовым анализом.

Морфологию образцов и элементный состав поверхностного слоя частиц НПМ изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-5500, оборудованного EDX-приставкой для проведения микроанализа. Состав и структуру поверхностного оксидного слоя частиц НПМ исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения (JEOL JEM-3010, ускоряющее напряжение 300 кВ). Состояние и состав поверхностного оксидного слоя частиц исследовали с применением ИК-спектроскопии (FTIR Nicolet 6700).

Обсуждение результатов

В работе использовали образцы НПМ (1–5) с различным сроком хранения, а также грубодисперсный порошок ПМС (образец 6); характеристики порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики порошков меди

Образец	Напряжение взрыва, кВ	Диапазон диаметров частиц, нм	Данные 1999 г.		Данные 2006 г.	
			Площадь удельной поверхности, м ² /г	Массовая доля меди, %	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Массовая доля меди, %
1	18	200...1300	3,9	88,1	6,9	67,5
2	26	130...1050	10,2	77,0	16,8	57,3
3	30	110...500, 800...4000	8,2	85,4	14,2	53,6
4	24	220...1200	–	–	4,1	88,5
5	28	120...1300	–	–	9,0	87,5
6	ПМС	40000	–	–	0,01	97,5

Форма частиц электровзрывных НПМ близка к сферической, все образцы в различной степени агломерированы. Высокие значения напряжения ЭВП способствуют получению НПМ с бимодальным распределением частиц по размерам (образец 3, табл. 1). Образцы НП, полученные при низких напряжениях ЭВП, полидисперсны с широким интервалом распределения частиц по диаметру и большой долей частиц крупной фракции (рис. 1, табл. 1).

Все изученные образцы НПМ содержали фазы оксидов меди. Наиболее окисленным являлся образец 3 (табл. 1). Оксидный слой частиц образцов 1–3 состоял из смеси Cu₂O и CuO, образцов 4–6 – из Cu₂O. РФА образцов НПМ дает несколько заниженное содержание оксидов по сравнению с ДТА,

что свидетельствует об определенной степени аморфизации оксидного слоя на поверхности частиц. За время хранения образцов 1–3 содержание металлической меди снизилось в большей мере для образцов, содержащих большую долю частиц мелкой фракции. Соотношение оксидов в наружной части оксидного слоя для различных образцов неодинаково и выявляет зависимость от дисперсного состава НП. Так, ИК-спектр образца 3 характеризуется набором полос поглощения малой интенсивности в области волновых чисел 443...603 см^{-1} , соответствующих аналогичным полосам в спектре оксида Cu_2O (рис. 2, кривая 1) и обусловленных колебаниями кристаллического остова [9, 10]. В спектре образца 4 (рис. 2) эти полосы поглощения отсутствуют. С другой стороны, в нем отчетливо проявляется неразрешенная полоса поглощения в области 580...600 см^{-1} , характерная для спектра CuO и практически не выраженная в спектре образца 3.

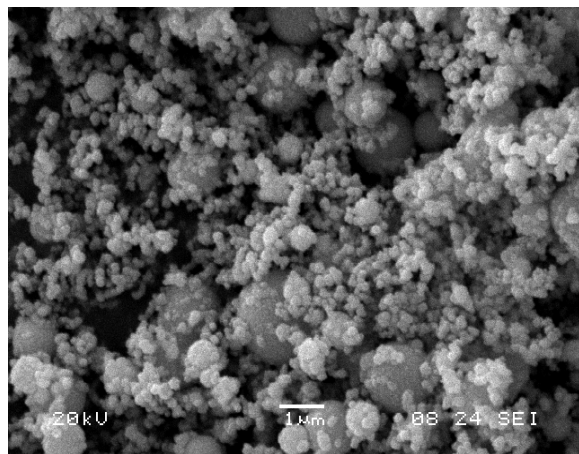


Рис. 1. РЭМ-микрофотография НПМ (образец 1)

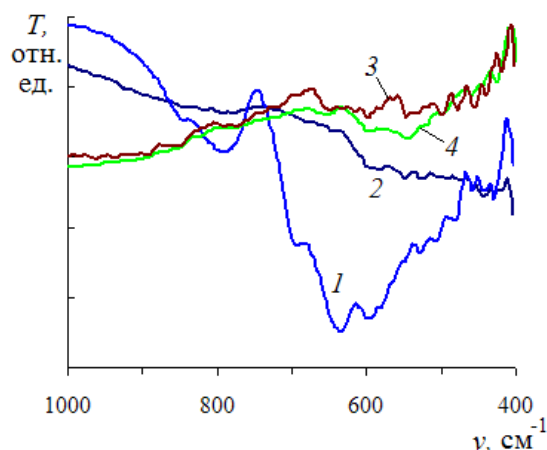


Рис. 2. ИК-спектры оксидов меди и образцов НПМ: 1) Cu_2O ; 2) CuO ; 3) образец 3; 4) образец 4

Результаты ПЭМ высокого разрешения (табл. 2) также подтверждают наличие Cu_2O в составе поверхностного слоя частиц образца 3. Таким образом, образцы НП с большей долей частиц мелкой фракции характеризуются большим содержанием Cu_2O в поверхностном оксидном слое.

Таблица 2. Состав оксидного слоя на поверхности частиц НПМ

Образец НПМ	Символ грани (hkl)	Межплоскостные расстояния, нм		Фаза
		Стандарт	Эксперимент	
1	111	0,2323	0,233	CuO
	111	0,2524	0,253	CuO
	200	0,2311	0,231	CuO
3	111	0,2465	0,246	Cu_2O
	111	0,2524	0,253	CuO
	002	0,2531	0,253	CuO

Кристаллическая структура оксидного слоя на поверхности частиц НПМ с длительным сроком хранения выявляется на микрофотографиях, полученных при помощи ПЭМ (рис. 3). Оксидные слои состоят из наноразмерных кристаллов оксидов меди. Анализ микрофотографий также показывает, что частицы меди определенных минимальных размеров (80...150 нм) при хранении окисляются полностью и не содержат металлического ядра. Таким образом, в процессе медленного окисления НПМ при их хранении наряду с ростом толщины оксидного слоя на поверхности частиц происходит полное окисление частиц мелкой фракции, а также увеличение степени кристалличности оксидов.

В связи с тем, что оксиды имеют намного меньшую плотность, чем металлическая медь, образующиеся в процессе окисления сростки кристаллитов являются механически непрочными и легко распадаются при внешнем воздействии (пересыпание, встряхивание порошков).

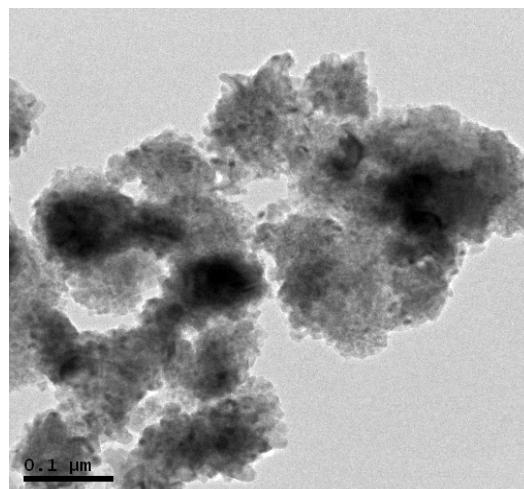
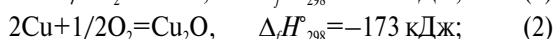


Рис. 3. ПЭМ-микрофотография частиц НПМ (образец 3)

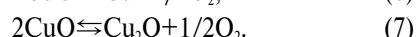
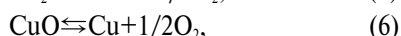
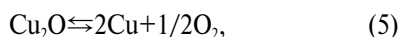
Этим объясняется значительное увеличение (более чем в 1,5 раза) площади удельной поверхности длительно хранившихся образцов НПМ (табл. 1). Дезинтеграция оксидного слоя происходит также в водных суспензиях НПМ. При этом образуется коллоид нанокристаллов (10...15 нм) оксидов меди, что позволяет охарактеризовать состояние НПМ в среде растворов при помощи электрохимических методов [11].

При нагревании в кислородсодержащей атмосфере в системе « $\text{Cu-Cu}_x\text{O-O}_2$ » возможно протекание нескольких реакций:



Реакции (1–3) протекают с увеличением массы, на единицу прироста массы величины тепловых эффектов реакций (1) и (2) близки, тепловой эффект реакции (3) значительно ниже. Реакция (4) протекает без увеличения массы системы, тепловой эффект этой реакции на порядок ниже, чем реакций с участием кислорода. Таким образом, окисление металлической меди при нагревании является достаточно сложным процессом, химизм которого включает несколько термодинамически разрешенных реакций.

При высоких температурах оксиды меди разлагаются, что может определенным образом влиять на результаты термогравиметрии НПМ. Возможное влияние изменения массы образцов за счет термического разложения оксидов меди оценивали путем расчета равновесных парциальных давления кислорода в зависимости от температуры. Разложение оксидов меди может протекать согласно уравнениям (5–7):



При проведении расчетов учитывали зависимость теплового эффекта реакций и энтропии от температуры, в расчетах использовали термодинамические данные [12], температуру варьировали в интервале 300...1350 К. Логарифм равновесного парциального давления кислорода в зависимости от температуры рассчитывали по формуле:

$$\lg P_T = \frac{2 \cdot \left(\Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \cdot \left(\Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) \right)}{2,3 \cdot R \cdot T},$$

где P_T – равновесное парциальное давление кислорода; $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$, $\Delta_r C_p$ – соответственно изменения энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости системы в ходе реакции; T – температура; R – универсальная газовая постоянная (все единицы измерения взяты в СИ). Графики зависимости $\lg P_{\text{O}_2} = f(T)$ для реакций (5–7) приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что увеличение парциального давления кислорода за счет термического разложения оксидов меди термодинамически вероятно при температурах выше 1200 К. При этом процесс разложения должен протекать преимущественно по ур. (7), что подтверждает литературные данные о меньшей термической стабильности оксида CuO по сравнению с Cu₂O [12]. Из результатов расчета следует, что разложение оксида Cu₂O на простые вещества, ур. (5), вплоть до температуры плавления меди (1356 К, [12]) термодинамически невозможно (рис. 4, кривая 1). Разложение оксида CuO на про-

стые вещества, ур. (6), становится возможным выше 1300 К, причем этот процесс менее выгоден, чем реакция с образованием Cu₂O и кислорода, ур. (7). Вместе с тем, равновесное парциальное давление кислорода при температуре 1350 К по реакции (7) составляет 357 Па, что в ~60 раз меньше парциального давления кислорода в воздухе. Таким образом, и при температуре плавления меди равновесие реакции (7) смещено в сторону образования оксида CuO. Уменьшение массы образца за счет разложения этого оксида при данной температуре также не должно происходить. С учетом приведенных данных, влиянием убыли массы образцов НПМ за счет разложения оксидов меди, образующихся при окислении Cu, на результаты термогравиметрии в интервале температур 373...1300 К можно пренебречь.

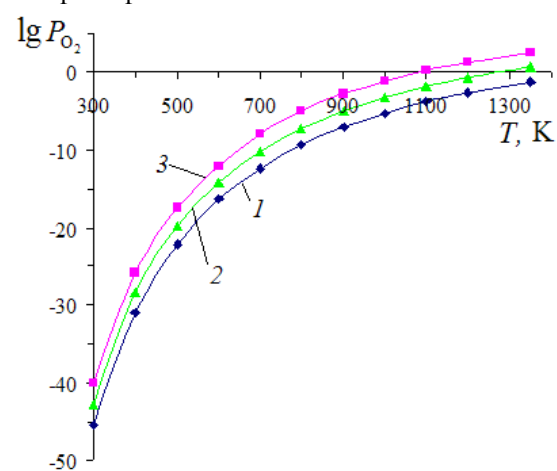


Рис. 4. Расчетная зависимость логарифма равновесного парциального давления кислорода от температуры для реакций разложения оксидов меди с использованием: 1) ур. (5); 2) ур. (6); 3) ур. (7)

Основываясь на приведенных выше рассуждениях, по данным термического анализа определяли степень превращения (α) образцов порошков, полагая за 100 % максимальное значение прироста массы по ТГ. Скорость процесса $v = d\alpha/dt$ [мин⁻¹] рассчитывали путем дифференцирования безразмерной величины α по времени во избежание влияния различия в исходных массах образцов на результаты расчетов.

На рис. 5 представлены термограммы грубодисперсного порошка ПМС (образец 6, табл. 1) и НПМ (образец 4, табл. 1), полученные при линейном нагреве (10 град./мин) образцов в атмосфере воздуха. Характер изменения вида зависимости ТГ и ДТА с ростом температуры позволяет сделать заключение о значительных различиях в реакционной способности данных образцов по отношению к окислению в воздухе. Образец ПМС начинает окисляться уже при незначительном нагревании в интервале температур 25...220 °С, при этом масса образца возрастает на 1,5 %.

Процесс интенсивного окисления ПМС протекает в интервале 220...620 °С, общий прирост массы

образца при этом составляет 24,58 %. Участок кривой ТГ на данном температурном интервале не является линейным (рис. 5, кривая 1), скорость процесса довольно быстро возрастает в интервале 220...270 °С до значения 0,0053 мин⁻¹, дальнейшее окисление вплоть до 460 °С протекает при незначительном возрастании скорости процесса до 0,0072 мин⁻¹. В интервале 470...500 °С скорость окисления ПМС вновь возрастает и при 500 °С принимает максимальное значение, равное 0,0097 мин⁻¹. При дальнейшем нагреве до 550 °С происходит уменьшение скорости и при ≥ 560 °С масса образца практически не изменяется. Очевидно, что экзоэффекты, фиксируемые на кривых ДТА при окислении ПМС, могут быть отнесены только к преимущественно протекающей при данной температуре реакции и в той или иной мере отражают наложение нескольких процессов, ур. (1–4).

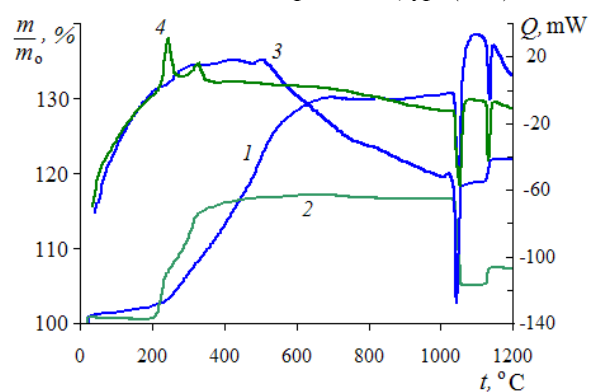


Рис. 5. Термограммы порошков ПМС и НПМ (образец 4), полученные при нагревании (10 град./мин) в воздухе: 1, 2) ТГ ПМС и НПМ соответственно; 3, 4) ДТА ПМС и НПМ соответственно

Сопоставление данных термогравиметрии и результатов РФА продуктов окисления ПМС при различных температурах отжига (рис. 6) позволяет судить о химизме процесса окисления Cu в грубодисперсном состоянии. Судя по рентгенодифрактограммам, при 250 °С основным продуктом окисления частиц ПМС является оксид Cu₂O (рис. 6, дифрактограмма 1); при 350 °С наряду с Cu₂O образуется CuO, отношение масс Cu₂O:CuO составляет ~1,4. При отжиге ПМС при 450 °С основной фазой в продукте окисления является CuO (рис. 6, дифрактограмма 3); Cu₂O при данной температуре все еще присутствует в продукте, отношение масс Cu₂O:CuO составляет ~1:1,15, фаза металлической меди при помощи РФА в данном случае не регистрируется. При отжиге ПМС при 500 °С продукт окисления представлен фазой CuO со следами Cu₂O (~3 %). Результаты ИК-спектроскопии продуктов отжига ПМС находятся в соответствии с данными РФА.

Учитывая совокупность полученных данных, химизм процесса окисления ПМС при линейном нагреве можно интерпретировать следующим образом. Процесс окисления в интервале 220...270 °С сопровождается образованием Cu₂O, ДТГ-зависи-

мость на данном интервале температур близка к линейной, увеличение массы образца происходит на 4 % (рис. 7). В интервале 270...470 °С происходит параллельное протекание двух процессов: 1) окисление меди с образованием Cu₂O; 2) окисление внешнего слоя Cu₂O, образовавшегося при более низких температурах, до CuO. При этом масса образца возрастает на 18 % от своего начального значения. Дальнейшее повышение температуры до 560 °С сопровождается окислением Cu₂O до CuO, скорость данной реакции проходит через максимум при 495 °С, что согласуется с литературными данными по окислению компактной меди [3]. При более высоких температурах (вплоть до 1033 °С, рис. 5) увеличения массы образца практически не происходит. Предельная величина прироста массы образца за счет взаимодействия с кислородом воздуха по данным ТГ составляет 24,6 %, что соответствует содержанию ~2,5 % оксидов в исходном образце.

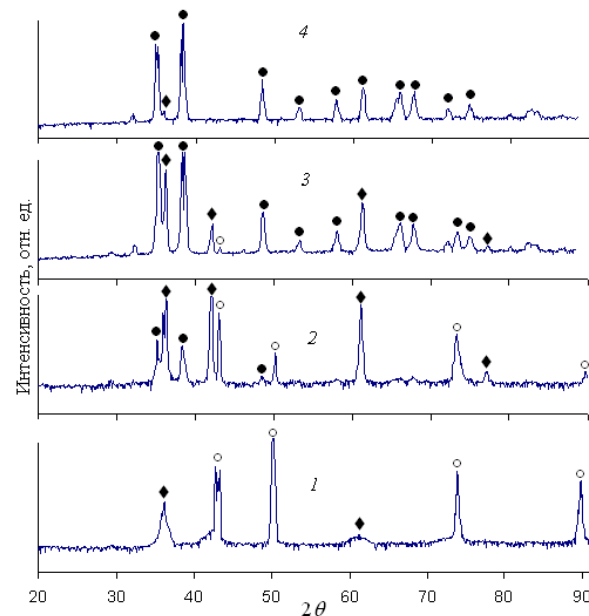


Рис. 6. Рентгенодифрактограммы продуктов окисления, образующихся при отжиге образцов ПМС в воздухе при различных температурах, °С: 1) 250; 2) 350; 3) 450; 4) 500. Условные обозначения фаз: ○ – Cu, ◆ – Cu₂O, ● – CuO

Закономерности протекания процесса окисления НПМ отличается от таковых для ПМС. Нагрев НПМ в интервале температур 25...185 °С, в отличие от ПМС, сопровождается понижением массы образца на ~0,4 %. Этот эффект можно объяснить десорбцией газов и паров воды с поверхности с высокой $S_{уд}$, что весьма характерно для высокодисперсных порошков [11]. Основной прирост массы образца 4 до ~14 % происходит в интервале температур 190...350 °С, соответствующий участку кривой ТГ разделяется плечом (рис. 5, кривая 2), а ДТГ — площадкой (рис. 7, кривая 2). Дальнейшее увеличение массы образца до 16,2 % происходит в достаточно большом интервале температур (350...700 °С). Характерный вид зависимостей ДТГ (рис. 7) свидетельствует о явно выраженной двухстадийности

процесса. При $t > 190$ °С начинается 1-я стадия окисления НП, протекающая до 245 °С; скорость процесса максимальна при 227 °С и составляет $0,031 \text{ мин}^{-1}$, что выше скорости окисления ПМС с образованием Cu_2O в $\sim 5,8$ раз. Кроме того, стадия окисления образца НПМ с образованием Cu_2O протекает при более низкой температуре, максимальное значение скорости данной стадии в этом случае смещается в область более низких температур на $\sim 40^\circ$. Нужно отметить, что при 213...235 °С ДТГ-зависимость линейна, что также свидетельствует о преимущественном протекании одной химической реакции в данной области температур.

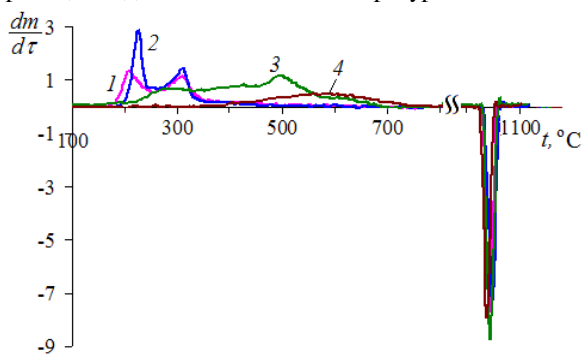


Рис. 7. ДТГ-зависимости процесса окисления в воздухе (10 град./мин): 1) НПМ, образец 3; 2) НПМ, образец 4; 3) ПМС; 4) Cu_2O

Дальнейшему повышению температуры до 270 °С на кривой ДТГ соответствует площадка (рис. 7), на данном участке скорость процесса составляет $0,007 \text{ мин}^{-1}$. Вторая стадия процесса окисления протекает в интервале температур 270...350 °С, максимальное значение скорости приходится на $t = 313$ °С (рис. 7) и составляет $0,016 \text{ мин}^{-1}$, что в 2 раза меньше v_{max} первой стадии.

Как видно из рис. 7, параметры процесса окисления при линейном нагреве зависят от дисперсного состава образцов НПМ. Так, окисление образца 1 протекает в интервале температур 205...600 °С, прирост массы при этом составляет 16 %; предельная величина прироста массы (17,2 %) достигается при 675 °С. Стадии процесса окисления в данном случае нельзя четко разграничить. Увеличение доли частиц крупной фракции в образце приводит к увеличению температурного интервала процесса окисления. Значение v_{max} достигается при 325 °С и составляет $0,010 \text{ мин}^{-1}$. Как следствие этого, по своей реакционной способности данный образец занимает промежуточное положение между образцами 3, 4 и ПМС.

Изменение скорости нагрева образцов приводит к изменению кинетических параметров процесса окисления. Так, при скорости нагрева 5 град./мин основной прирост массы образца НПМ (13,5 %) наблюдается в относительно узком интервале температур (185...310 °С); дальнейшее увеличение массы до 16,2 % происходит вплоть до 680 °С (рис. 8). В данных условиях первая стадия окисления протекает при 185...235 °С, максимальное значение скорости

реакции составляет $0,013 \text{ мин}^{-1}$, что ниже соответствующего значения v_{max} при скорости нагрева 10 град./мин в $\sim 2,4$ раза. Температура, при которой скорость максимальна, равна 216 °С, что также на $\sim 10^\circ$ меньше, чем в предыдущем случае. Вторая стадия процесса окисления протекает в интервале температур 260...310 °С, максимальное значение скорости составляет $0,007 \text{ мин}^{-1}$ при 295 °С, значение v_{max} в этом случае также меньше в $\sim 2,3$ раза. Сопоставление этих данных показывает, что температурный интервал протекания 2-й стадии также сдвинут в область более низких температур по сравнению с экспериментом с большей скоростью нагрева образца. Таким образом, снижение скорости нагрева образцов приводит к понижению температур максимума скорости стадий, а также к смещению температурных интервалов протекания стадий процесса окисления. На предельную величину прироста массы образцов при окислении изменение скорости нагрева практически не влияет.

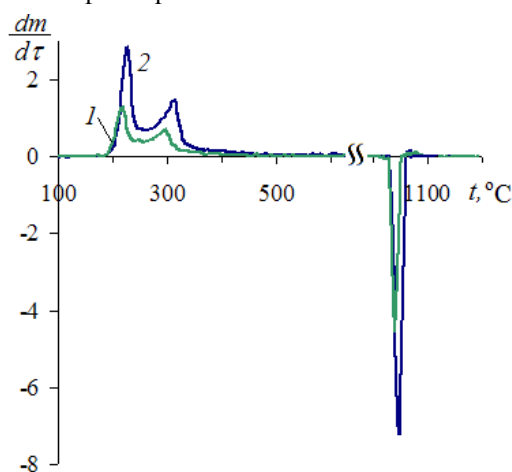


Рис. 8. ДТГ-зависимости процесса окисления НПМ (образец 4) в воздухе при различной скорости нагрева, град./мин: 1) 5; 2) 10

Фазовый состав продуктов окисления НПМ в воздухе, наряду с кинетическими характеристиками процесса, зависит от режима нагревания образцов. Линейный нагрев НПМ до температур, соответствующих t_{max} на ДТГ-зависимостях (рис. 7) с последующим рентгенофазовым анализом продуктов окисления позволяет определить промежуточные фазы. Основными фазами, образующимися при линейном нагреве (10 град./мин) образцов НПМ до 220 и 300 °С, являются Cu_2O и CuO соответственно. Напротив, в режиме отжига фазовый состав продуктов окисления образцов приближается к равновесному при данной температуре. В данном случае в состав продуктов окисления НПМ всегда входят оба оксида, повышение температуры отжига способствует возрастанию доли CuO . На рис. 9 и 10 приведены рентгенодифрактограммы продуктов отжига образцов НПМ при различных температурах в течение 1,5 ч. Из данных РФА видно, что образец 4 в процессе отжига при 200 °С окислению практически не подвергается, содержание фаз оксидов в продукте отжига одного порядка с

таковым в исходном образце. Максимальное содержание Cu_2O в продуктах наблюдается при отжиге образца при 250 °С. Образец 3 с большим сроком хранения уже при 200 °С окисляется в значительной мере (рис. 9), основным продуктом при этом является Cu_2O . Состав продуктов окисления НПМ, образующихся при более высоких температурах отжига, сходен для обоих образцов.

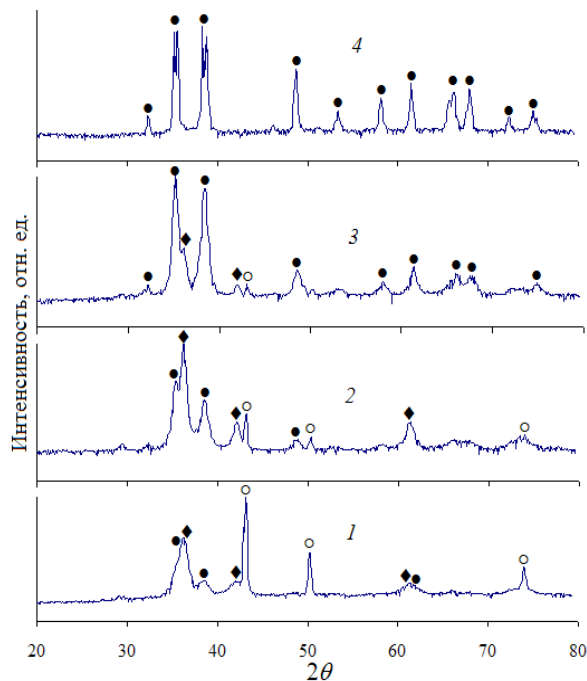


Рис. 9. Рентгенодифрактограммы продуктов окисления, образующихся при отжиге НПМ (образец 3) в воздухе при различных температурах, °С: 1) 200; 2) 250; 3) 350; 4) 500. Условные обозначения фаз: ° – Cu, ♦ – Cu_2O , ● – CuO

Для выявления особенностей состояния поверхности оксидного слоя, образующегося при отжиге, продукты окисления были исследованы при помощи ИК-спектроскопии. ИК-спектры (рис. 11) образца 3, отожженного при 300...500 °С, практически идентичны и свидетельствуют об одновременном присутствии в поверхностном слое областей упорядочения со структурой Cu_2O и CuO с некоторым преобладанием последней. ИК-спектры продуктов отжига образца 4 для 300 и 500 °С отличаются положением полос поглощения значительной интенсивности с волновыми числами 625 и 540 cm^{-1} соответственно. Данный результат несколько не согласуется с рентгеновскими данными (рис. 10, 11) и свидетельствует о большей доле Cu_2O в поверхностном слое продукта окисления. Таким образом, сочетание методов РФА и ИК-спектроскопии позволяет выявить неоднородность состава продуктов окисления НПМ в зависимости от степени окисленности и дисперсного состава исходных образцов.

Степень окисленности образцов НПМ оказывает определенное влияние на параметры процесса

окисления при нагревании в воздухе. Так, интенсивное окисление образца 3 (рис. 7, кривая 1) протекает при 170...350 °С, при этом прирост массы составляет 12,5 %.

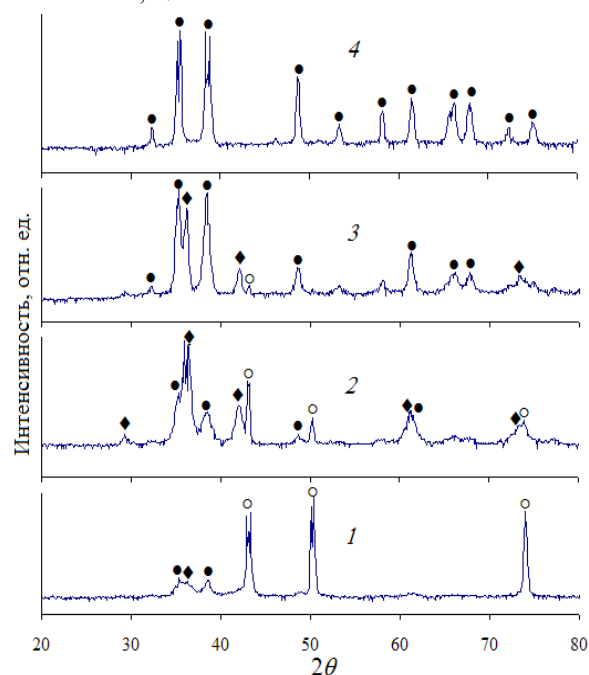


Рис. 10. Рентгенодифрактограммы продуктов окисления, образующихся при отжиге НПМ (образец 4) в воздухе при различных температурах, °С: 1) 200; 2) 250; 3) 350; 4) 500. Условные обозначения фаз: ° – Cu, ♦ – Cu_2O , ● – CuO

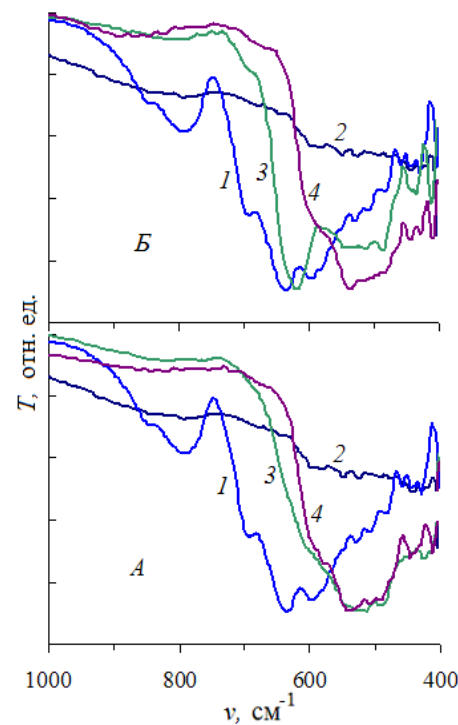


Рис. 11. ИК-спектры оксидов меди: 1) Cu_2O , 2) CuO и продуктов отжига НПМ (А – образец 3, Б – образец 4) при различных температурах, °С: 3) 300, 4) 500

Дальнейший прирост массы до 15,1 % протекает в широком интервале температур 350...670 °С. Увеличение массы на 15...16 % соответствует массовой доле ~65 % металлической меди в образцах. Первая стадия процесса окисления наблюдается при 170...250 °С, максимальное значение скорости окисления равно 0,014 мин⁻¹ при 208 °С. Вторая стадия процесса протекает в интервале 270...350 °С, для которого значение $v_{\max}=0,011$ мин⁻¹ достигается при 310 °С. Из приведенных данных видно, что наличие оксидной оболочки на поверхности частиц НПМ вследствие длительного их хранения приводит к некоторому снижению температуры начала окисления по сравнению с НПМ с малым сроком хранения. При этом температура максимума скорости окисления на 1-й стадии также несколько понижается. Температура максимума скорости реакции на 2-й стадии практически совпадает для образцов с различным сроком хранения.

С целью обоснования особенностей химизма окисления порошков меди различной дисперсности было изучено поведение Cu_2O и CuO (реактивов) при нагревании в воздухе в том же интервале температур. Из рис. 7 видно, что окисление Cu_2O протекает в широком интервале температур 360...750 °С, при этом прирост массы образца составляет 10,6 %, что близко к теоретическому значению 11,19 %. Реакция $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CuO}$ протекает достаточно медленно, максимальная скорость ее (0,0047 мин⁻¹) достигается при 593 °С. Низкие значения скорости реакции, а также относительно высокие температуры окисления Cu_2O , могут быть связаны с влиянием размерного эффекта. Как известно, реактив Cu_2O получают длительным отжигом медных порошков при высоких температурах (~1000 °С). Очевидно, что при таких условиях продукт реакции получается в виде относительно крупных частиц с поликристаллической структурой. Оксид Cu_2O , образующийся при окислении меди при низких температурах, характеризуется малыми размерами кристаллитов. Такие особенности Cu_2O обуславливают его повышенную реакционную способность, что проявляется в термодинамических (температуры начала окисления, температурные интервалы протекания стадий) и кинетических (скорость процесса, стадийность) характеристиках реакции окисления.

Необходимо отметить, что термическая устойчивость CuO , образующегося при окислении порошков меди различной дисперсности, различна. Так, незначительное уменьшение массы образцов ПМС и реактива Cu_2O наблюдается при 700 и 840 °С соответственно, в последнем случае Δm составляет 0,2 %. Для образцов НПМ такой же эффект наблюдается при 700 °С, причем снижение скорости нагрева образца от 10 до 5 град./мин приводит к снижению температуры частичного разложения CuO до 680 °С. Доля снижения массы для различных образцов несколько отличается: для образца с малым сроком хранения она составляет в

среднем 0,57 % и не зависит от скорости нагрева образца. Для длительно хранившихся образцов уменьшение массы более значительно и составляет для более высокодисперсного образца 0,67 %, при большем содержании частиц крупной фракции эта величина равна 0,76 %.

Начало интенсивного термического разложения CuO , образовавшегося при полном окислении всех изученных образцов, протекает практически при одной и той же температуре (в среднем 1029 °С). Наблюдаемое значение температуры разложения CuO хорошо согласуется со справочным значением (1026 °С) [12]. Значение температуры разложения не обнаруживает явной зависимости от дисперсности исследуемых образцов и режима их нагрева. Снижение массы за счет разложения CuO для всех образцов практически одинаково и составляет 9,8 %, что весьма близко к теоретической величине 10,0 %, обусловленной протеканием реакции $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$. Максимальное значение скорости разложения CuO для образцов с более крупными частицами в исходном состоянии несколько выше (0,082...0,086 мин⁻¹), чем для высокодисперсных образцов (0,072...0,078 мин⁻¹). Кроме того, эта величина зависит от скорости нагрева: при уменьшении скорости нагрева с 10 до 5 град./мин для одного и того же образца она снижается с 0,072 до 0,051 мин⁻¹. Необходимо отметить, что температура окончания реакции для всех образцов также практически одинакова и составляет в среднем 1058 °С независимо от дисперсности исходного образца и режима его нагревания. Судя по полученным данным, результаты, относящиеся к относительно высоким температурам (>700 °С), весьма близки для образцов меди независимо от ее исходного состояния. С учетом этого можно утверждать, что вблизи указанной температуры процессы рекристаллизации металла и образующихся на его поверхности оксидов заканчиваются и влияние размерных и структурных факторов на реакционную способность при более высоких температурах не имеет места.

Выводы

1. Температура начала окисления и температурный интервал, в котором наблюдается увеличение массы за счет окисления порошков меди, зависят от дисперсного состава и степени окисленности исходных образцов. Наименьшее значение $t_n=170$ °С среди изученных образцов НПМ наблюдалось для образца 3 с наименьшим содержанием металлической меди. Для остальных образцов эти параметры принимают близкие значения, явной их зависимости от дисперсности порошков не обнаружено. Грубодисперсный порошок меди ПМС в отличие от НПМ окисляется в воздухе в более широком диапазоне температур, достигая максимума прироста массы при 680 °С.

2. Максимальная скорость процесса окисления в условиях линейного нагрева образцов зависит от степени окисленности и дисперсности порошков, а также от скорости нагрева. При одинаковых скоростях нагрева значения v_{\max} для НПМ со сроком хранения 2 года превышает таковое для ПМС в среднем в 2,4 раза, для образца НПМ со сроком хранения 9 лет значение v_{\max} близко к таковому для ПМС.
3. При линейном нагреве в воздухе образцы НПМ с большой долей частиц мелкой фракции окисляются с явно выраженной стадийностью: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$. Величина скорости 1-й стадии пропорциональна доле частиц мелкой фракции, для 2-й стадии явной зависимости скорости от дисперсности не обнаружено. С ростом доли частиц крупной фракции в образце стадийность процесса окисления становится менее отчетливой и для грубодисперсного порошка ПМС она не выражена.
4. Прокаливание нанопорошков меди в воздухе приводит к образованию смешанного продукта, состоящего из Cu_2O и CuO . Соотношение фаз оксидов в продукте определяется дисперсностью исходного образца, температурой и продолжительностью отжига. Влияние дисперсного состава порошков наблюдается только для малых времен отжига (менее 0,5 ч). При длительном отжиге состав продуктов окисления нанопорошков и ПМС определяется только температурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №08-08-12077-офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысльский И.Д. Порошковая металлургия. – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с.
2. Борисова Н.В., Суевой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термообработки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 86–90.
3. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
4. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 2. Пер. с нем. – М.: Издательство, 1963. – 275 с.
5. Pilling N.B., Bedworth R.W. The oxidation of metals at high temperatures // J. Inst. Met. – 1923. – V. 29. – P. 529–591.
6. Fromhold A. T., Anderson M. H. Oxidation kinetics of epitaxial (100) copper films at 25 °C and 50 °C // Oxidation of Metals. – 2004. – V. 62. – P. 237–272.
7. Chen Ch., Yamaguchi T., Sugawara K., Koga K. Role of stress in the self-limiting oxidation of copper nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 20669–20672.
8. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 231 с.
9. Tsuge A., Uwamino Y., Ishizuka T. Determination of copper (I) and copper (II) oxides on a copper powder surface by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry // Analytical Sciences. – 1990. – V. 6. – P. 819–822.
10. Papadimitropoulos G., Vourdas N., Vamvakas V., Davazoglou D. Deposition and characterization of copper oxide thin films // J. Phys.: Conference Series. – 2005. – V. 10. – P. 182–185.
11. Коршунов А.В., Ильин А.П. Электрохимические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков меди // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 3. – С. 70–75.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

Поступила 29.09.2008 г.