УДК 541.16:182

## ПАССИВАЦИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОДНИКОВ

М.И. Лернер, В.В. Шиманский, Г.Г. Савельев\*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск \*Томский политехнический университет E-mail: evp@mail.tomsknet.ru

Исследовано влияние состава и скорости потока газов при пассивации на содержание неокисленного металла, размеры частиц и температуру в слое нанопорошков металлов, полученных методом электрического взрыва проводников. Показано, что время принудительной пассивации может быть уменьшено в десятки раз по сравнению с пассивацией при самопроизвольной диффузии газов в слой порошка.

## 1. Введение

Хранение и использование нанопорошков металлов вызывает ряд специфических проблем, связанных с их высокой активностью. Высокодисперсные порошки при контакте с воздухом заметно окисляются. Выделяющаяся в процессе окисления теплота при отсутствии достаточного теплоотвода (порошки в свободно насыпанном состоянии имеют низкую теплопроводность) может приводить к саморазогреву металла и последующему спеканию или воспламенению порошков.

Все указанные процессы в полной мере присущи и нанопорошкам металлов, полученным методом электрического взрыва проводников (ЭВП). Как показывают исследования процесса низкотемпературного спекания [1], начальная температура спекания некоторых ЭВП соответствует ~30 °С. Поэтому актуальным представляется выяснение закономерностей процесса пассивации, позволяющих уменьшить время пассивации и установить его оптимальные параметры для сохранения свойств порошков (количества активного металла).

С другой стороны, важность проблем, связанных с пассивацией порошков с помощью именно кислородсодержащей атмосферы, определяется тем, что значительная часть существующих технологических приемов переработки порошков металлов рассчитана на определенное (обычно небольшое) содержание оксидных фаз.

Изменение свойств порошков Си и Ni со среднечисленным размером частиц 60 нм при их хранении на воздухе изучено в работе [2]. Было установлено, что процесс окисления порошков никеля продолжается 90...100 сут., а меди – 280 сут. По данным работы [3], насыпная плотность порошков, полученных методом ЭВП, увеличивается при их хранении в результате процессов десорбции и окисления, выходя на постоянное значение через ~100 сут. В работе [4] показано, что процесс окисления порошков алюминия происходит в течение ~12 сут.

Целью настоящей работы является исследование влияния скорости потока смеси газов, а также концентрации кислорода и паров воды в газе на окисление нанопорошков, что необходимо для разработки способов уменьшения времени пассивации.

### 2. Методика эксперимента

При получении нанопорошков методом ЭВП с целью снижения их активности обычно применяют самопроизвольную пассивацию воздухом - см, например, [3–6]. При этом в контейнер с нанопорошком, полученным в атмосфере Ar, через небольшое регулируемое отверстие естественным путем напускается воздух, который диффундирует через слой аргона, находящийся над порошком, и далее – в слой порошка. Кислород воздуха взаимодействует с порошком и образует на поверхности частиц слой оксида, который ограничивает дальнейшее окисление металла. Для порции электровзрывного порошка Al (ЭВП-Al) массой ~0,5 кг процесс пассивации (заметного окисления) продолжается около 3 сут. В этом случае содержание металлического Al в порошке уменьшается до 82...92 %. При ускорении процесса пассивации путём увеличения доступа воздуха может произойти самовоспламенение порошка. Установлено, что температура порошка, измеренная в средине слоя в процессе такой пассивации, не должна подниматься выше 50 °С, чтобы он оставался нанодисперсным [3].

Для исследования процесса принудительной пассивации использовали другую установку, рис. 1.



Рис. 1. Схема установки для изучения окисления порошков

Порошок помещали в реакционный сосуд – 1 (объем 25 мл, масса порошка 1,75 г) в инертной атмосфере. Сосуд имел пористое дно – 2, через которое подавали смеси газов (O<sub>2</sub>+Ar, Ar+H<sub>2</sub>O,  $O_2$ +Ar+H<sub>2</sub>O) с определенной скоростью. В ходе продувки контролировали температуру порошка в слое – 4 термопарой – 3. При низкой скорости теплоотвода температура в слое *T* пропорциональна доле окисленного металла, а скорость окисления – пропорциональна dT/dt, где *t* – время.

В экспериментах использовали свежий, непассивированный нанопорошок Al, который получали в атмосфере аргона при  $E/E_c\approx 2$ ,  $P=1\cdot10^5$  Па,  $d_0=0,3\cdot10^{-3}$  м (здесь E и  $E_c$  – энергия, введённая в проводник при ЭВП, и стандартная энергия сублимации металла,  $d_0$  – диаметр проводника). Все операции проводили в атмосфере аргона в герметичном боксе. Содержание неокисленного металла в образцах определяли по выделению водорода при растворении порции порошка в щёлочи, после определённого времени его пассивации, с помощью волюмометрической методики. Исследования образцов методом электронной микроскопии проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 CXII.

#### 3. Результаты и обсуждение

Кривые изменения температуры T(t) показаны на рис. 2 и 3. Из графиков следует, что значения температуры проходят через максимум. Величина и положение максимума зависит от скорости продувки и концентрации O<sub>2</sub> в Ar. Повышение концентрации O<sub>2</sub> и скорости потока газа увеличивает значение максимальной температуры и смещает ее максимум к оси ординат. Начальная скорость окисления частиц с незащищённой поверхностью должна быть максимальна при t=0. Наличие максимума на начальном участке реакции определяется потерями тепла в окружающую среду и на нагревание порошка и диффузией O<sub>2</sub> к поверхности частиц порошка, что связано с его агломерацией и наличием на поверхности частиц адсорбированных газов.



Рис. 2. Зависимость температуры образца при его пассивации в смеси Ar+O₂ от времени и концентрации кислорода: 1) 2,5; 2) 5 об. %. Скорость потока газа V=50 мл/мин в обоих случаях

Зависимость содержания неокисленного металла в порошке ( $\omega$ Al) от параметров процесса представлена на рис. 4. Видно, что начальный максимум скорости приходится на *t*=0 при любых скоростях и концентрациях газа, что связано с прерывистым характером эксперимента и недостаточно частым отбором проб в начале опыта. Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 4) следует, что текущее и конечное содержание активного алюминия практически не зависит от скорости (V) потока газа при  $V \ge 50$  мл/мин. Однако из рис. 5 следует, что при заданной концентрации кислорода увеличение скорости потока газов приводит к быстрому снижению конечного (t > 30 мин) содержания активного алюминия в порошке в области V < 50...60 мл/мин; при дальнейшем увеличении скорости потока степень окисленности порошка остаётся неизменной.



Ис. 3. Зависимость температуры порошка алюминия от времени пассивации и от скорости потока смеси газов: 1) 100; 2) 50; 3) 25; 4) 10; 5) 5 мл/мин. Во всех экспериментах концентрация О₂ составляла 5 об. %

Из литературы известно, что при контакте металлов с парами воды процесс окисления происходит более интенсивно, чем при взаимодействии с кислородом (см., например [5]). Так как в воздухе, в реальных условиях пассивации, всегда содержится некоторое количество влаги, представлялось важным изучить влияние паров воды на процесс пассивации. Пары воды получали продуванием аргона через трубку с пористым наполнителем, пропитанным водой по влагоёмкости. Относительную влажность аргона (или смесей  $O_2$ +Ar с парами воды) поддерживали на уровне 93 % при T=20 °C.



**Рис. 4.** Изменение содержания металлического алюминия в ЭВП AI при его пассивации для разных скоростей потока газов: 1) 100; 2) 50 мл/мин. Концентрация кислорода 5 об. % в обоих случаях

Изменение температуры образцов в зависимости от времени пассивации при различных составах смеси газов изображено на рис. 6.



Рис. 5. Зависимость содержания металлического алюминия в ЭВП АІ от скорости потока смеси (Ar+O<sub>2</sub>) после окончания процесса пассивации (t=30 мин). Концентрация O<sub>2</sub> в смеси газов − 5 об. %



Рис. 6. Зависимость температуры образцов ЭВП AI от времени пассивации и состава газовой смеси: 1) содержание О₂ в аргоне – 5 об. %, без паров H₂O; 2) содержание О₂ в аргоне – 5 об. % с парами H₂O; 3) Ar+пары H₂O. Скорость газовой смеси во всех случаях 50 мл/мин

Из полученных данных следует вывод — максимум температуры образцов при пассивации кислородсодержащей смесью существенно выше, чем при пассивации аргоном, содержащим только пары воды. Это может быть, в частности, связано с тем, что стандартная энтальпия реакции в первом случае примерно вдвое больше, чем во втором (~830 и 415 кДж/моль в расчёте на атом Al [7]). Это может быть также связано с различным состоянием поверхностных слоев: тонкие оксидные и гидроксидные слои на поверхности частиц алюминия видимо значительно отличаются по своим физикохимическим свойствам.

Присутствие влаги в кислородосодержащей смеси приводит к некоторой интенсификации окислительных процессов, о чем свидетельствует величина максимума температуры на кривой 2, рис. 6. Кроме того, скорость окисления в присутствии паров воды уменьшается медленнее, что указывает на большую проницаемость плёнки оксогидроксида алюминия по сравнению с оксидной. Форма кривой 2, рис. 6, явно свидетельствует о сложном характере процесса окисления, в котором принимают участие как кислород, так и пары воды, а сама зависимость 2, возможно, является суммой процессов, описываемых кривыми 1 и 3, рис. 6. Исходя из скорости изменения температуры,  $(\Delta T/\Delta t)O_2=0,04$  K/c,  $(\Delta T/\Delta t)_{H,0}=0,06$  K/c, и продолжительности процесса окисления до максимума

кривых 1 и 3, можно сделать вывод о том, что на первом этапе порошок в основном взаимодействует с кислородом, на втором — с парами воды. Следовательно, под слоем оксида должен располагаться слой гидроксида, что подтверждают данные о строении поверхностных слоев частицы алюминия, приведенные в [8]. Предполагаемый порядок окисления поверхности может быть объяснён тем, что (а) концентрация кислорода больше, чем паров воды, (б) кислород активнее в реакциях окисления, чем вода, и (в) коэффициент диффузии воды в решетках оксидов больше, чем молекул  $O_2$ , так как размер молекулы воды меньше и их диссоциация на ионы происходит легче.

В условиях эксперимента влияние скорости потока смеси Ar+H<sub>2</sub>O на температуру порошка выражено слабее, чем при пассивации кислородосодержащей смесью (рис. 3 и 7). Возможно, это также связано с тем, что коэффициенты диффузии паров воды в газовом потоке и через плёнку больше, чем у молекул  $O_2$ , что уменьшает влияние диффузионной стадии на процесс окисления.

На начальной стадии процесса в образце, пассивированном в среде  $Ar+H_2O$ , содержание алюминия несколько ниже, чем при пассивации кислородосодержащей смесью, хотя это отличие и незначительно. При времени, равном 5 мин, содержание металлического алюминия при пассивации парами воды составило 89,7 %, при пассивации кислородосодержащей смесью — 91,8 %, что, скорее всего, связано с бо́льшей проницаемостью плёнки оксогидроксида по сравнению с оксидом.





Из рис. 8 следует, что изменение скорости потока смеси  $Ar+H_2O$  в интервале  $5 \le V \le 50$  мл/мин. так-

же практически не влияет на скорость и степень окисления порошка Al. Это обусловлено переходом реакции из диффузионной области в кинетическую. Видно, что достижение кинетической области при окислении порошка парами воды происходит при меньших скоростях потока, чем в случае кислорода. Это может быть связано как с большим коэффициентом диффузии, так и с более прочной адсорбцией молекул воды.



Рис. 9. Микрофотографии порошка цинка, полученного методом ЭВП в атмосфере азота. Скорость потока воздуха: а) ≤5 мл/мин; б) ≥25 мл/мин.

Было исследовано также влияние принудительной пассивации на дисперсность порошков. Естественно ожидать, что размер частиц вследствие нагрева нанопорошков при их пассивации будет тем больше, чем ниже температура плавления металла, поэтому для экспериментов выбрали Zn. Как показано выше (рис. 3) одним из параметров, определяющих температуру нанопорошка при пассивации, является скорость потока пассивирующего газа. На рис. 9 и 10, приведены изображения и гистограммы порошка цинка, полученного при взрыве в азоте и пассивированного при разных скоростях потока воздуха через образец. Из фотографий и гистограмм, рис. 9, *a*, и рис. 10, *a*, следует, что при относительно небольших скоростях потока воздуха через порошок

( $\leq$ 5 мл/мин), в порошке наблюдается большое количество мелких частиц (среднеповерхностный размер  $a_s < 20$  нм) неправильной формы, обычно объединенных в сферические агломераты. При увеличении скорости потока воздуха через порошок ( $\geq$ 25 мл/мин), как видно из рис. 9,  $\delta$ , и рис. 10,  $\delta$ , среднеповерхностный размер частиц заметно увеличивается. Они приобретают сферическую форму и становятся более однородными по структуре, в том числе – за счёт исчезновения наиболее мелких частиц и структурных образований на поверхности крупных частиц. Условия ЭВП (рис. 9, 10): газ азот,  $P=0,5\cdot10^5$  Па,  $d_0=0,3\cdot10^{-3}$  м,  $E/E_{\approx}2,0$ .



Рис. 10. Гистограмма размеров частиц порошка цинка, полученного в атмосфере азота: а) при скорости потока воздуха ≤5 мл/мин, S<sub>уд</sub>=15,9 м²/г, расчет из гистограммы, а,=39 нм; б) при скорости потока воздуха >25 мл/мин, S<sub>уд</sub>=7,44 м²/г, расчет из гистограммы а<sub>5</sub>=104 нм. N – число и а – размер частиц

Следует отметить, что эти препараты отличались только начальными условиями пассивации (первые 100 мин.), дальнейшее хранение и препарирование производили на воздухе. То есть, качество порошка определяется, в основном, начальными условиями пассивации. Важно то, что пассивация продувкой более надёжно управляема, а необходимое для неё время в десятки раз меньше, чем при самопризвольном натекании воздуха.

#### Выводы

1. Экспериментально показано, что при пассивации нанопорошков Al, Zn напуском кислородсодержащих смесей газов изменение температуры может быть достаточно велико, чтобы привести к спеканию частиц, особенно порошков легкоплавких металлов (алюминия, цинка), и снижению качества порошков: увеличению степени агломерации частиц, укрупнению их размеров.

 Присутствие паров воды в кислородосодержащей смеси газов интенсифицирует процесс окисления ЭВП Аl и увеличивает его длительность и глубину, что связывается с более высокой, чем у О<sub>2</sub>, диффузионной способностью молекул воды и повышенной диффузионной проницаемостью оксогидроксидных плёнок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лернер М.И., Савельев Г.Г., Сваровская Н.В., Галанов А.И. Низкотемпературное спекание электровзрывных нанопорошков // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 69–72.
- Андриевский Р.А., Зеер С.Э. Изменение свойств ультрадисперсных порошков никеля и меди при хранении // Порошковая металлургия. – 1985. – № 10. – С. 74–78.
- Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников метод получения ультрадисперсных порошков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1982. – 24 с.
- Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–35.

- Количество оставшегося после пассивации свободного металла в порошке определяется как концентрацией окислителя (кислород, пары воды) в аргоне, так и скоростью потока газа через образец. Это связано с повышением температуры и, соответственно, диффузионной проницаемости образующейся оксогидроксидной плёнки.
- 4. При принудительной пассивации нанопорошков смесями газов время процесса может быть уменьшено в десятки раз по сравнению с самопроизвольной пассивацией. Для предотвращения саморазогрева необходимо использовать обеднённые кислородом (до 2,5 %) смеси с аргоном.
- Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. – М.: Металлургия, 1988. – 192 с.
- Физико-химия и технология высокодисперсных порошков // В сб. науч. трудов Института прикладной механики АН УССР. – Киев: Ин-т прикл. механики, 1984. – 190 с.
- Рябин В.А., Островский М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
- Шаманский В.В. Химические реакции в продуктах электровзрыва Al и Cu в активных газах и свойства получаемых нанодисперсных порошков. – Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2004. – 153 с.

Поступила 03.11.2006 г.

УДК 543.42

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Е.В. Петрова, А.П. Асташкина, Д.А. Филоненко\*, В.И. Отмахов, Т.И. Изаак, Г.Г. Волокитин\*

Томский государственный университет \*Томский государственный архитектурно-строительный университет E-mail: otmahov2004@mail.ru

Исследована сорбционная способность гидрофобных волокнистых сорбентов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных из отходов термопластичных полимеров, к ряду ионов металлов в водных средах. На основании экспериментально полученных данных зависимостей степени извлечения от плотности укладки волокон, дисперсности, наличия воздуха в сорбенте, объема пропускного раствора предложен механизм сорбции ионов металлов из водных сред гидрофобными волокнистыми материалами.

#### Введение

В настоящее время существенно ухудшилось качество воды в природных источниках. Особую группу загрязнителей гидросферы составляют металлы, многие из которых весьма токсичны. Загрязнение ими питьевой воды происходит как в результате отстаивания в природных резервуарах, так и при транспортировке по коммуникациям. Поэтому возникает потребность в недорогих портативных установках. Входящие в их состав фильтрующие материалы должны обладать не только хорошей сорбционной способностью, но и экономичностью.

В архитектурно-строительном университете разработана технология по производству нетканых волокнистых материалов из отходов термопластичных полимеров нетрадиционным безфильерным способом [1]. Эта технология позволяет комплексно решать задачи по очистке воды, воздуха и утилизации полимерных отходов. Новые волокнистые сорбенты, являясь дешевыми и доступными, в то