На правах рукописи

1

Лернер Марат Израильевич

# ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ НАНОПОРОШКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, ХАРАКТЕРИСТИКИ, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

**TOMCK 2007** 

Работа выполнена в Институте физики прочности и материаловедения СО

РАН и в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом

университете

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор **Жарков Александр Сергеевич** доктор технических наук, профессор **Смирнов Серафим Всеволодович** доктор физико-математических наук, профессор **Ищенко Александр Николаевич** 

Ведущая организация: Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 29 мая 2007 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, ул. Усова 7.

С диссертацией можно ознакомиться в научно – технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор физико-математических наук 2

вета М.В.Коровкин

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Подписано в печать 20.04.2007 г. Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Печать плоская. Усл. печ. л. 2,3. Уч.-изд. 2,1. Тираж 100 экземпляров. Отпечатано ООО "СПБ Графикс". Заказ № 07. Адрес: 634034, г. Томск, ул. Усова, 4а-150, т. (38-22) 224-789 <u>Актуальность темы</u>. Наряду с развитием фундаментальных научных аспектов нанотехнологии большое значение имеет разработка прикладных задач, касающихся технологии производства и применения наноразмерных материалов.

Известно, что образование дисперсной фазы в экстремальных условиях (высокие температуры и скорость процесса) приводит к формированию неравновесной структуры частиц. Поэтому в первую очередь обращают на себя внимание технологии, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы. Одним из таких перспективных методов получения широкой гаммы нанопорошков неорганических материалов является технология, основанная на процессе электрического взрыва проводника (ЭВП, ЭВП - технология). Основными достоинствами ЭВП-технологии по отношению к другим физическим методам получения нанопорошков являются:

- Высокий КПД передачи энергии. В ЭВП-технологии энергия импульсно вводится непосредственно в объем металла, при этом расход энергии на нагрев окружающей среды низок.
- 2. Возможность гибкого регулирования параметров процесса и, соответственно, характеристик получаемых нанопорошков.
- Сравнительно небольшой, относительно других физических методов, разброс частиц по размерам.
- 4. С одной стороны, относительная стабильность свойств электровзрывных нанопорошков в нормальных условиях, с другой высокая активность в различных химических процессах.
- 5. Универсальность метода. В ЭВП-технологии единственное ограничение это использование проводящего материала необходимого диаметра. Метод позволяет получать широкий спектр наноразмерных материалов.
- 6. Невысокая стоимость оборудования, его простота, малые массогабаритные показатели.

Несмотря на многочисленные исследования ЭВП как в России, так и за рубежом и разработку электровзрывного оборудования, современный уровень развития ЭВП-технологии не позволяет осуществить массовое производство нанопорошков металлов с прогнозируемыми свойствами.

Поскольку свойства всех высокодисперсных порошков в сильной степени определяются способами их получения, технологии использования электровзрывных нанопорошков также должны разрабатываться с учетом особенностей их синтеза.

Таким образом, актуальность темы обусловлена необходимостью дальнейшего развития электровзрывной технологии получения наноразмерных материалов до уровня, позволяющего как организовать производство нанопорошков в массовых количествах, так и создать новые продукты и технологические процессы с их использованием.

**Цель работы и задачи исследований.** Цель работы - изучение влияния основных условий получения электровзрывных нанопорошков на структуру, дисперсный и фазовый состав наночастиц; создание оборудования для производства нанопорошков неорганических материалов методом ЭВП; разработка перспективных областей применения нанопорошков.

Задачами диссертационной работы являются:

1. Анализ возможного механизма диспергирования металла под воздействием импульса тока большой мощности и процесса формирования наночастиц. Исследования зависимости дисперсного и фазового состава, структуры наночастиц от значимых параметров электрического взрыва и газовой среды.

2. Исследование термической стабильности нанопорошков. Изучение вопросов агломерации, деагломерации наночастиц металлов. Исследования структуры нанопорошков. Разработка методов пассивации, деагломерации и микрокапсулирования наночастиц.

3. Создание высокопроизводительного оборудования для получения нанопорошков методом ЭВП, основанное на разработке новых технических решений. Изучение вопросов безопасного обращения с нанопорошками, включающее определение критериев их пожароопасности, выбор правил упаковки и транспортировки нанопорошков.

4. Исходя из свойств электровзрывных нанопорошков, развитие некоторых потенциальных областей их применения: улучшение характеристик смазочных материалов, применение в высокоэнергетических материалах и процессах, синтез новых материалов, модификация клеев, создание фильтровальных материалов.

Перечисленные задачи решались при выполнении исследований по госбюджетным и хоздоговорным тематикам, проводившихся в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете и Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, в частности, по контрактам с Национальной Лабораторией Лос-Аламоса, США (контракт LANL-T2 –0190– RU); Национальной Лабораторией возобновляемых источников энергии, США (контракты NREL-T2-0200A-RU, NREL-T2-0200-A-RU) выполненным в 2001 – 2005 гг. и при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Контракт № 02.447.11.2008 от 22.07.2005г. по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы).

Методы исследования. Разработка положений диссертации стала возможной благодаря комплексному использованию экспериментальных и теоретических методов исследования. Эксперименты по получению нанопорошков с целью исследования их характеристик в зависимости от параметров ЭВП проводились на опытных установках, специально разработанных для этих задач. Измерение напряжения и тока в *LC*–контуре и

оценка энергосодержания взрывающегося проводника осуществлялась осциллографическим методом. Теоретическое исследование некоторых характеристик взрывающегося проводника проводилось с помощью МГДрасчета. При исследовании нанопорошков применялись классические методы анализа дисперсных систем. Для изучения показателей пожароопасности нанопорошков использовались методики соответствующих российских ГОСТ, правила IATA, методика ESD STM5.1:1998. Разработанные теоретические положения и технические решения опробованы экспериментально. Достоверность полученных результатов проверялась в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН; НИИ высоких напряжений; Институте катализа им. Борескова СО РАН; Институте химии нефти СО РАН; Томском политехническом университете; Томском государственном университете; Томском государственном архитектурностроительном университете; Омском танковом институте; ФГУП «Вектор», г. Новосибирск; Национальной Лаборатории Лос-Аламоса (LANL) и Национальной Лаборатории возобновляемых источников энергии (NREL), США; Корпорации Argonide, США.

#### Научная новизна.

1. Впервые установлены количественные зависимости дисперсного состава и структурных характеристик электровзрывных нанопорошков от диаметра проводника, температуры газовой среды и энергии, выделившейся в последующем дуговом разряде. Установлено, что при сохранении подобных условий ЭВП и постоянстве величин давления газа, диаметр проводника и температура газовой среды являются независимыми факторами, определяющими концентрационные параметры продуктов взрыва и, в конечном счете, средний размер наночастиц металлов. Дополнены и систематизированы с учетом других значимых параметров электрического взрыва зависимости дисперсного состава нанопорошков от удельного энергосодержания взрывающегося проводника и давления рабочего газа.

2. Предложена феноменологическая модель разрушения проводника и формирования наночастиц при плотностях тока, используемых для получения нанопорошков. Впервые экспериментально установлено, что при ЭВП возможно образование частиц, состоящих из кристаллических блоков (кристаллитов) и формирование фрактальной структуры собственно нанопорошка.

3. Предложены новые конструкторские решения сепаратора, фильтра, реактора и дополнительные технические элементы (холодильник, циклон, механический фильтр) установки для производства электровзрывных нанопорошков, обеспечивающие надежную и производительную работу оборудования с частотой около 1,5 Гц.

4. Определена термическая стабильность нанопорошков Cu, Al, Ni, Zn, Sn, Ag и установлены характеристики пожароопасности нанопорошков Al, Al-AlN, Cu, Fe, Ni, Zn. Предложены режимы пассивации (нанопорошки Al, Zn), деагломерации (нанопорошки Al, Cu) и микрокапсулирования наночастиц алюминия.

5. Разработаны и внедрены следующие продукты:

- синтезированы нановолокна оксидно-гидроксидных фаз из нанопорошков алюмонитридной композиции, создан и испытан микробиологический фильтровальный материал на основе нановолокон;

- предложены и испытаны металлоплакирующие смазочные составы, легированные нанопорошками меди, латуни, цинка и сплава олово – свинец, позволяющие снизить износ, коэффициент трения, относительный уровень вибрации и увеличить нагрузку схватывания деталей трения.

## Практическая ценность работы.

1. Установлены зависимости характеристик нанопорошков металлов и химических соединений (AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, TiO<sub>2</sub> ZnO) от некоторых параметров электрического взрыва и газовой среды, способы и условия пассивации, позволяющие производить нанопорошки металлов с заданными свойствами; разработана процедура деагломерации и микрокапсулирования нанопорошка алюминия. Создана технология синтеза нановолокон оксидногидроксидных фаз и оксида алюминия из нанопорошков алюмонитридной композиции с требуемыми характеристиками.

По итогам ежегодного конкурса американского журнала *R&D Magazine*, в 2000 году электровзрывные нанопорошки металлов вошли в число 100 лучших наукоемких продуктов рынка США. В 2002 г. аналогично были отмечены нановолокна оксида алюминия.

2. Разработанные компоновка и конструкции элементов установки обеспечили повышение производительности оборудования приблизительно в 3 раза и улучшили качественные показатели нанопорошков.

В компании ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск, создано опытно-промышленное производство нанопорошков и нановолокон объемом до 1000 кг в год. Нанопорошки выпускаются по ТУ 1791-002-36280340-2005 и имеют Сертификат качества и Паспорт безопасности вещества, составленный по директиве ЕС 91/155. Указанные документы разработаны по результатам исследований диссертационной работы.

3. Установлены критерии пожароопасности и проведена классификация нанопорошков металлов согласно требованиям российских ГОСТ, международным правилам ИКАО и ІАТА, позволяющая осуществлять их безопасную транспортировку.

4. На основе нановолокон оксидно-гидроксидных фаз в ИФПМ СО РАН и ООО «Аквазон», г. Томск создано производство микробиологического электроположительного фильтровального материала. Разработана серия устройств микробиологической очистки воды с различной производительностью для применения в системах водоподготовки (см. wwww.aquavallis.com).

### **ДЛЯ ЗАМЕТОК**

#### **ДЛЯ ЗАМЕТОК**

Нановолоконные фильтры с матрицей из стекловолокна были признаны NASA, США, на конкурсе *Space Technology Hall of Fame Award 2005*, одной из четырех лучших разработок года.

5. Присадки «Гарант-М» на основе нанопорошков меди, цинка, латуни выпускаются компаниями ООО «Техносинтез» и ООО «Передовые порошковые технологии». Присадки использовались АО «Разрез Бородинский» (Красноярский край), «Разрез Прокопьевский» (г. Прокопьевск), АООТ «Красный Брод» (Кемеровская обл.), АО «Вахрушевская автобаза» (г. Киселевск), Кемеровоавтодор и др.

## На защиту выносятся следующие положения:

1. При воздействии мощного импульса электрического тока на металлический проводник, в режимах получения нанопорошков, металл разрушается на кластеры размером не более 10 нм. Полного испарения кластеров при расширении продуктов взрыва не происходит, а наночастицы формируются в результате коагуляции и коалесценции кластеров в расширяющихся продуктах взрыва. Объединение кластеров начинается до перемешивания основной массы вещества с окружающим газом. На рост частиц влияют концентрация коагулирующих кластеров и температура газовой среды, которые определяются начальным диаметром удельным И энергосодержанием взрывающегося проводника, давлением и температурой рабочего газа, энергией, выделившейся в последующем дуговом разряде.

Образование нитрида алюминия происходит вследствие химической реакции на поверхности алюминиевых частиц. При этом слои продукта реакции (AlN) ограничивают дальнейший рост наночастиц. Размер частиц и содержание нитрида алюминия в порошке определяются энергией, введенной в проводник, давлением и концентрацией активного газа. В случае синтеза оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) рост наночастиц продолжается при повышении давления и концентрации кислорода в инертной атмосфере.

Результаты исследований дисперсного, фазового и химического состава, а также структуры наночастиц в зависимости от условий синтеза и температуры.

2. В нанопорошках металлов реализуются два уровня объемной структуры: блочное строение наночастиц (при пониженной температуре рабочего газа) и фрактальная структура агломератов. Объемная часть металлических частиц дефекта, в ней наблюдаются: дислокации, дефекты упаковки, границы между двойниками. На поверхности пассивированных частиц металлов в контакте с металлической фазой расположен аморфный или кристаллический слой оксидной фазы, на поверхности оксида металла находится слой оксокарбида, карбида или карбоната, контактирующий с гидроксидными фазами. Поверхностный слой неоднороден по толщине, более дефектен, по сравнению с объемной частью частиц, и имеет поликристаллическую структуру.

В нанопорошках алюмонитридной композиции химическое соединение находится на поверхности индивидуальных наночастиц в контакте с металлической фазой.

3. Температура спекания исследованных нанопорошков металлов ниже температуры плавления компактного металла ( $T_{cn} \leq 0, 3T_{nn}$ ). Спекание начинается с наиболее мелкой фракции, сопровождается образованием прочных шеек между частицами. Теплота окисления, выделяющаяся при пассивации нанопорошков в кислородосодержащей атмосфере, способствует спеканию наночастиц и приводит к росту их размеров. При пассивации нанопорошков алюминия и цинка сухим воздухом оптимальная скорость потока газа составляет  $V \leq 5$  мл/мин.

Результаты исследования критериев пожароопасности нанопорошков. 4. Процесс деагломерации возможен при получении наночастиц при температуре рабочего газа не более 5° С, под действием ультразвука (мощность около 0,8 - 1 Вт/см<sup>3</sup>, частота 27 – 35 кГц, время обработки 10 – 15 мин), в этиловом спирте, в присутствии веществ, образующих хелатные комплексы с соответствующими металлами.

5. Конструктивные решения элементов, позволяющих повысить производительность и надежность работы установки по получению нанопорошков: устройства сепарации; фильтра для улавливания наночастиц; реактора для взрыва проводников. Модернизированная конструкция установки для производства электровзрывных нанопорошков неорганических материалов с частотой работы 1,5 Гц, включающая в себя устройства охлаждения потока газа и выгрузки порошков без контакта с воздухом; циклонный и механический фильтры, механический управляемый разрядник.
6. Реализованные перспективные области применения электровзрывных нанопорошков: легирование жидких и консистентных товарных смазок нанопорошков алюмонитридной композиции электроположительных нановолокон оксидно-гидроксидных фаз и фильтровальный материал на их основе.

**Личный вклад автора.** Диссертация является итогом многолетних исследований, проведенных в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете и Институте физики прочности и материаловедения СО РАН при непосредственном участии и руководстве автора. Автор внес определяющий вклад в постановку задач исследования, выбор направлений и методов исследования. Часть результатов получена совместно с соавторами. Фамилии соавторов, принимавших участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке публикаций по теме диссертации. Исследования зависимости свойств нанопорошков от условий электрического взрыва и условий последующей обработки, исследования структуры нанопорошков, феноменологическая модель электрического взрыва, разработка технологического оборудования, концепции создания

- Пат. на полезную модель RU 58050 U1, МПК В01D 39/00, C02F 1/18. Патронный фильтр для очистки воды / Лернер М. И., Цыганков В. М., Родкевич Н. Г., Ложкомоев А. С. и др. – 2005138218/22; Заявлено 08.12.2005; Опубл. 10.11.2006, Бюл. № 31.
- Лернер М. И. Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников // Изв. ВУЗов. Физика. – 2006. - Т. 49. - № 6.- С. 91 -95.
- 32. Лернер М. И., Сваровская Н. В., Глазкова Е. А., Ложкомоев А. С. Кирилова Н. В. Особенности формирования нановолокон оксигидроксида алюминия на микроволокнах различного состава // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. С. 201 204.
- Решение о выдаче патента на изобретение № 200512140/15(028255) от 27.02.2007. Фильтрующий материал, способ его получения и способ фильтрования / Лернер М. И., Руденский Г. Е., Псахье С. Г., Сваровская Н. В., Репин В. Е., Пугачев В. Г. – Заявлено 08.08.2005.
- 34. Пат. на полезную модель RU 60874 U1, МПК B01D 27/60. Патронный фильтровальный элемент (варианты) / Лернер М. И., Псахье С. Г., Руденский Г. Е., Цыганков В. М., Апкарьян А. С. – 2006119684/22; Заявлено 05.06.2006; Опубл. 10.02.2007, Бюл. № 4.
- 35. Решение о выдаче патента на изобретение № 20051139266/15(043786) от 01.11.2006. Способ получения фильтрующего материала / Лернер М. И., Родкевич Н. Г., Сваровская Н. В, Ложкомоев А. С., Руденский Г. Е., Псахье С Г. – Заявлено 15.12.2005.
- 36. Решение о выдаче патента на изобретение № 2005136119/15(040343) от 13.03.2007. Композиционный сорбирующий материал и способ его получения / Лернер М. И., Родкевич Н. Г., Сваровская А. С., Псахье С. Г., Руденский Г. Е. – Заявлено 15.12.2005.

порошка меди // Изв. Томского политехнического университета. - 2004. - Т.307. - №2. - С. 100 - 105.

- Галанов А.И., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Денисенко А.В., Лернер М.И., Каледин Л., Теппер Ф. Особенности спекания электровзрывных наноразмерных порошков // Международная конференция «Физикохимические процессы в неорганических материалах (ФХП-9). Сб. док. – Кемерово, 2004. - Т.2. - С. 119 - 123.
- Lerner M., Pavlovets G., Meleshko V. al et. Advanced Technologies of Controlled Manufacturing and the Use of Nanometals in High-Energy Materials (HEM) Formulation // International Workshop on MEMS and Nanotechnology Integration (MNI). 10-11 May 2004. - Montreux, Switzerland, 2004. - P. 84 - 85.
- Лернер М. И., Шаманский В. В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журнал структурной химии. – 2004. - Т. 45. - С. 112 - 115.
- 23. Лернер М. И., Давыдович В. И., Сваровская Н. В. Зависимость дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве проводников // Физическая мезомеханика. – 2004. - № 7. - Ч. 2. - С 340 – 343.
- 24. Тарасов С. Ю., Беляев С. А., Лернер М. И. Износостойкость конструкционной стали в смазочной среде содержащей нанопорошки меди, латуни и цинка // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 12. С. 31 36.
- Lerner M., Vorozhtsov A., Pavlovets G. Inorganic nanopowders and products // 5th International High Energy materials Conference &Exhibit, HEMCE, 2005, Nov. 23-25. - DRDL, Hyderabad, India, 2005. – P. 109 - 111.
- 26. Dammer V., Davydovich V., Eckl W., Eisenreih N., Kirilov V., Lerner M., Sakovich G., Vorozhtsov A., Weller F. New method of WC nanosized powder manufacturing // Energetic Materials Performance and Safety. 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT & 32<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar. June 28 – Jule 1. - Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2005. -P. 38-1 – 38-6.
- Sakovich G., Komarov V., Vorozhtsov A., Lerner M., Eckl W., Eisenreich N., Weller F. Inorganic nanopowders and products // Energetic Materials, 37th International Annual Conference of ICT June 27 - June 30, 2006. - Franhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2006. - P. 166 – 176.
- 28. Архипов В.А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г., Лернер М. И. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // Горный журнал. Цветные металлы. 2006. №4. С. 58 64.
- 29. Лернер М. И., Савельев Г. Г., Сваровская Н. В., Галанов А. И. Низкотемпературное спекание электровзрывных нанопорошков // Изв. Томского политех. ун-та. - 2006. - Т. 309. – № 4. - С. 69 – 72.

присадок на основе нанопорошков цинка, латуни и сплава олово – свинец, фильтров на полимерной основе принадлежат лично автору.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на 12 всероссийских конференциях и всероссийских конференциях с международным участием и 17 международных конференциях: Электроимпульсная технология и электромагнитные процессы в нагруженных твердых телах (Томск, 1982); Первый всесоюз. симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике (Черноголовка, 1984); Методы исследования в химии и химической технологии (Томск, 1986); Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений (Томск, 1993); V, VI Всерос. конф. «Физико-химия ультрадисперсных систем» (Москва, 2000; Москва, 2003); Всерос. конф. молодых ученых (Томск, 2000; ); I, II, III Всерос. научная конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000, 2002, 2004); Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем (Томск, 2001); I Всерос. конф. «Химия для автомобильного транспорта» (Новосибирск, 2004); Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 24th (США, 1998); Межд. научнотехническая конф., посвященная памяти генерального конструктора аэрокосмической техники, академика Н.Д. Кузнецова (Самара, 2001); Межд. научно-техническая конф. "Надежность машин и технических систем" (Минск, 2001); Proceedings of the American Society for Composites, Technical Conference, 16th (США, 2001); 4 и 5-я Межд. научно-техническая конф., посвященная 60-летию ОмГТУ. (Омск, 2002, 2005); 1-я Межд. конф. «Современные проблемы машиностроения и приборостроения» (Томск, 2002): X APAM Seminar and III Conference "Materials of Siberia", "Nanoscience and Technology" (Novosibirsk, 2003); Межд. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9) (Кемерово, 2004); International Workshop on MEMS and Nanotechnology Integration (MNI) (Switzerland, 2004); Межд. конф. «Высокоэнергетические материалы. Демилитаризация и гражданское применение» (Бийск, 2004); Progress in combustion and detonation. Zel'dovich Memorial (Москва, 2004); 5th International High Energy materials Conference & Exhibit (India, 2005); 36<sup>th</sup>, 37<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT & 32<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar (Federal Republic of Germany, 2005, 2006); Межд. конф. по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2006).

Результаты исследований изложены в 66 докладах на конференциях, статьях, патентах. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений, изложена на 325

страницах, содержит 165 рисунков и 27 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 255 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, научная новизна и практическая ценность работы. Излагается краткое содержание диссертации, и формулируются выносимые на защиту научные положения.

В первой главе на основании анализа литературных данных рассматривается состояние исследований в области теории электрического взрыва; методы выбора параметров ЭВП; свойства нанопорошков и их связь с условиями получения, области применения; модель строения наночастиц металлов и возможный процесс их формирования; конструкции оборудования для получения нанопорошков. Сформулирована цель и задачи исследования.

Как правило, из–за простоты реализации электрический взрыв осуществляется в *LC*-контуре. Для обеспечения однородности электрического взрыва и, следовательно, однородности дисперсного состава получаемых при ЭВП порошков металлов, а также для упрощения конструкций технологического оборудования, оптимальными для получения нанопорошков являются условия, при которых: плотность тока  $10^7 \text{ A/cm}^2 \le j \le 10^8 \text{ A/cm}^2$ , диаметр проводника  $0,1\cdot10^{-3} \text{ м} < d_0 \le 0,5\cdot10^{-3} \text{ м}.$ 

Существует несколько физических моделей описывающих разрушение проводника при воздействии импульса тока. Модель «волны испарения» рассматривает взрыв как процесс, происходящий за счет парообразования на поверхности проводника и последующего движения фронта фазового перехода к оси проволоки. Однако многочисленные проверки этой модели показали, что электрический взрыв в основном обусловлен объемными процессами, например, гетерогенного и гомогенного образования зародышей с паром. Гомогенное образование пузырьков с паром может происходить за счет термодинамических флуктуаций и сил межмолекулярного взаимодействия. Центрами гетерогенного парообразования могут являться примеси, микро- и макронеоднородности структурного и механического происхождения (границы зерен), заряженные частицы, присутствующие вблизи бинодали. Также обсуждаются модели, связанные с превращением металла проводника в золь вследствие разграничения вещества на длине свободного пробега электронов или под действием термоупругих сил.

Несмотря на то, что общепринятая модель электрического взрыва отсутствует, большинство исследователей сходятся во мнении, что процесс ЭВП связан с объемным разрушением вещества. Продукты взрыва на начальной стадии расширения представляют собой двухфазную систему. Если предположить, что при последующем расширении продуктов взрыва жидкая фаза полностью не испаряется, то процесс формирования частиц может происходить как по конденсационному, так и по коагуляционному механизмам. Необходимо установить какой из указанных механизмов будет преобладать при формировании наночастиц. посвященная памяти генерального конструктора аэрокосмической техники, академика Н.Д. Кузнецова. Сб. науч. трудов. - Самара, 2001. - Ч.2. - С. 204 - 211.

- Лернер М. И., Шаманский В. В. Савельев Г. Г., Юрмазова Т. А. Химическая реакция металла с активным газом при электровзрыве проволоки // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. трудов V Всероссийской конференции. – Екатеринбург, 2001. – Ч. 1. – С. 140 - 144.
- 10. Tepper F., Lerner M., Ginley D. Nanosized Alumina Fibers // Bulletin American Ceramic Society. June 2001. P. 57 60.
- Lerner M. I., Shamanskii V. V., Savel'ev G. G., Yurmazova T. A. Chemical reactions between metal and active gases in the electric explosion of wires for the production of nanopowders // Mendeleev communication. – 2001. - V. 11.
   - № 4. - P. 159 – 161.
- Tepper F., Kaledin L., Ginley D., Curtis C., Miedaner A., Rivkin T., Lerner M. Characteristics of nano-metal and nano-ceramic precursors // Proceedings of the American Society for Composites, Technical Conference. – 2001. - 16<sup>th</sup>. – P. 376 - 387.
- 13. Tarasov S., Kolubaev A., Belyaev S., Lerner M., Tepper F. Study of friction by nanocopper additives to motor oil // Wear. 2002. 252. P. 63 69.
- Lerner M., Tepper F., Ginley D. Inorganic Nanopowders and Products Produced by EEW Process // X APAM SEMINAR and III CONFERENCE "MATERIALS OF SIBERIA", "NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY" devoted to 10<sup>th</sup> anniversary of APAM PROCEEDINGS, June 2-6 2003. -Novosibirsk, 2003. - P. 134 - 135.
- 15. Андреева И. С., Закабунин А. И., Печуркина Н. И., Лернер М. И. и др. Исследования связывания биокатализаторов с нановолокнистым оксидом алюминия // X APAM SEMINAR and III CONFERENCE "MATERIALS OF SIBERIA", "NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY" devoted to 10th anniversary of APAM PROCEEDINGS, June 2-6, 2003. Novosibirsk, 2003.
- 16. Савельев Г.Г., Галанов А.И., Денисенко А.В., Лернер М.И., Гинли Д., Теппер Ф., Каледин Л. Кинетика спекания электровзрывных нанопорошков металлов при линейном нагреве // VI Всероссийская (международная) конференция. Сб. науч. тр. - М., 2003. - С. 349 - 352.
- Tepper F. Lerner M. Ginley D. Metallic Nanopowders // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. - Marcel Dekker, Inc., N. Y., 2004. - P. 1921 – 1933.
- Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Изв. Томского политех. ун-та. - 2004. - Т.307. - №1. - С. 102 - 107.
- 19. Савельев Г.Г., Галанов А.И., Денисенко А.В., Юрмазова Т.А., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Спекание наноразмерного электровзрывного

6. Разработаны новые технические решения некоторых важных элементов электровзрывной установки, увеличившие надежность и производительность её работы. Проведена модернизация конструкции установки, позволившая увеличить частоту работы оборудования до 1,5 Гц.

Определены некоторые перспективные области применения электровзрывных нанопорошков: легирование товарных смазок (нанопорошки Cu, сплава Cu-Zn, Zn, сплава Pb-Sn); высокоэнергетические материалы и процессы (нанопорошки Al и микрокапсулированного Al); синтез сплавов и высокотемпературных химических соединений (нанопорошки Cu, Al, Mo, W); синтез из нанопорошков алюмонитридной композиции (Al-AlN) нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия и их применение для модифицирования клеев.

Освоено производство нанопорошков и нановолокон, разработаны и производятся новые промышленные продукты: присадка к смазочным маслам (торговое название «Гарант М», тип А, В, С) на основе нанопорошков цинка, латуни и меди; электроположительный микробиологический фильтровальный материал (торговое название AquaVallis) на основе нановолокон, картриджи и устройства для очистки воды.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.

- А. с. 1112655 (СССР). Способ получения металлических порошков / Давыдович В. И., Яворовский Н. А., Лернер М. И., Крысин С. В. – 1984.
- А. с. 1150844 (СССР). Способ получения порошковой композиции / Лернер М. И., Яворовский Н. А., Ильин А. П. – 1984.
- А. с. 1287611 (СССР). Способ получения дисперсно-упрочненного железоалюминиевого сплава / Каратеева Е. А., Лернер М. И., Хабас Т. А., Проскуровская Л. Т., Ильин А. П. – 1986.
- Пат. RU 2063417 С1. Восстанавливающий смазочный материал, содержащий порошки металлов / Ильин А. П., Лернер М. И., Давыдович В.И., - 5057106/92; Заявлено 29.07. 1992; Опубл. 10.07.1996.
- Пат. RU 2075371 C1, МПК 6 В 22 F 9/14. Способ получения металлических порошков / Азаркевич Е. И., Ильин А. П., Лернер М. И., Тихонов Д. В. – 94027466/02; Заявлено 19.07.94; Опубл. 20.03.97.
- Ivanov G., Lerner M., Tepper F. Intermetallic Alloy Formation from Nanophase Metal Powders Produced by Electro-Exploding Wires // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. - 1996. - Vol. 4. - P. 15/55-15/63.
- Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V. Energetic formulations from nanosize metal powders // Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 24<sup>th</sup>. –N. Y., 1998. - P. 519 - 530.
- 8. Беляев С. А., Тарасов С. Ю., Колупаев А. В., Лернер М. И. Повышение эффективности смазочного действия путем добавления нанопорошков металлов в масло // Международная научно-техническая конференция,

Яворовский, используя результаты рентгеноструктурных исследований, предложил модель металлической частицы, состоящей из кристаллических зерен, распределенных в аморфной матрице. Нами (Лернер, Давыдович) на основании исследований микроструктурных характеристик порошков было выдвинуто предположение, что частицы, в основном формируются в результате коагуляции кластеров, образующихся на ранних стадиях взрыва. Вероятно, в жидком металле сохраняются структурные элементы с ближним порядком и размером около 10 нм, по границам которых происходит диспергирование вещества. Седым с соавторами установлена связь между исходной структурой проводника и дисперсностью нанопорошков. На стадии собственно взрыва вещество диспергирует с сохранением ближнего и квазидальнего порядков на микрокапли, средний размер которых зависит от времени нагрева, средней плотности введенной энергии и времени расширения. Ильин с соавторами на основании исследований среднего диаметра частиц алюминия и размеров областей когерентного рассеяния в зависимости энергосодержания электрического взрыва предположил, что первичные продукты диспергирования проводника в процессе их разлета и взаимодействия превращаются в более крупные частицы с кристаллической структурой, отражающей размеры первичных продуктов. Из работ указанных авторов можно предположить, что при расширении продуктов взрыва полного испарения жидкой фазы не происходит, а частица формируется вследствие коагуляционных процессов.

В связи с отсутствием достоверного физико-математического описания электрического взрыва для оценки параметров используются инженерные эмпирические или полуэмпирические модели. Для выбора исходных параметров ЭВП широко используются безразмерные или размерные комплексы, полученные при применении теории подобия и размерностей (Азаркевич, Котов, Седой, Шнеерсон). Эти комплексы позволяют при наличии некоторого числа опорных экспериментов предсказать электрические и энергетические параметры электрического взрыва. Афонин, Бакунин, Лучинский с соавторами разработали магнитогидродинамический (МГД) метод расчета характеристик ЭВП. Кроме электрических характеристик, МГД – расчет позволяет оценить временные зависимости таких параметров продуктов взрыва, как энергия, давление, плотность, радиус контактной поверхности: продукты взрыва - газовая среда. Вероятно, некоторые данные МГД – расчета можно привлечь для оценки состояния продуктов взрыва, по крайней мере, в том временном интервале, где результаты расчета (кривые тока и напряжения, радиус контактной поверхности) согласуются с экспериментом.

Метод ЭВП позволяет получать нанопорошки металлов, сплавов, химических и интерметаллических соединений. Исследования показывают, что дисперсность нанопорошков металлов определяется плотностью энергии, введенной в проводник, и скоростью её ввода (Котов, Яворовский); давлением газовой среды (Глазунов с соавторами); электрофизическими характеристиками металла (Давыдович); плотностью тока и газовой среды (Валевич, Седой). Котов с соавторами установил, что на дисперсность и выход химических соединений влияют плотность введенной в проводник энергии, концентрация химически активного газа в инертной атмосфере, давление газовой среды, диаметр проводника (для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При получении интерметаллических соединений (CuAl<sub>2</sub>, FeAl, FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>) дисперсность и фазовый состав регулируются введенной энергией и расстоянием между проволочками (Азаркевич и др.).

Особенностью металлических электровзрывных нанопорошков является их высокая химическая активность и то, что они спекаются во фронте самораспространяющейся тепловой волны, что позволило некоторым авторам говорить о наличии в порошках избыточной запасенной энергии. В общем виде Яворовским сформулированы отличительные признаки электровзрывных нанопорошков от свойств дисперсных материалов, полученных другими методами: низкие температуры спекания; высокая химическая активность, которая многократно возрастает при достижении температур 200 – 500 °C; аномально высокое значение коэффициента поглощения электромагнитного излучения в широком диапазоне частот; пониженная работа выходов электронов; наличие избыточной (запасенной) энергии.

Исследования показывают, что применение электровзрывных нанопорошков перспективно в качестве катализаторов; для синтеза нановолокон оксидных фаз алюминия, обладающих высокой сорбционной емкостью; для модификации смазочных составов; синтеза нитрида алюминия при горении смесей нанопорошков и грубодисперсных порошков алюминия; синтеза ультрадисперсного MoS<sub>2</sub>; получения «горячего» водорода; создания новых металлизированных горючих; модификации свойств полимеров.

Систематизация и анализ конструкций устройств для получения нанопорошков, представленных в литературе, позволили установить элементы установки, необходимые для её надежной и производительной работы. Тем не менее, для организации массового производства электровзрывных нанопорошков металлов существующее оборудование малопригодно вследствие невысокой надежности.

Исследователями получены важные данные по процессу ЭВП и свойствам порошков, установлены некоторые зависимости свойств нанопорошков от условий электрического взрыва, определены порошков, разработано перспективные направления применения электровзрывное оборудование. Однако из экспериментов следует, что при производстве массовых партий нанопорошков металлов (десятки – сотни кг) при неизменных параметрах взрыва, наблюдается нестабильность их характеристик (дисперсности), которую трудно объяснить на основании имеющихся результатов. По нашему мнению это связанно с тем, что при процедуры деагломерации нанопорошков алюминия и меди и процедура микрокапсулирования нанопорошка алюминия, полученного при пониженной температуре рабочего газа.

2. Установлено, что при электрическом взрыве алюминиевых проводников в азоте образование химического соединения происходит на поверхности наночастиц. При этом образование твердого продукта реакции (AlN) ограничивает дальнейший рост частиц. В случае образования наночастиц оксида алюминия, рост частицы может продолжаться при повышении давления и концентрации кислорода в инертной атмосфере. Средние размеры наночастиц химических соединений (AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и частиц алюмонитридной композиции (Al-AlN) меньше размеров наночастиц металла полученных в сходных условиях электрического взрыва.

Получены некоторые количественные зависимости по влиянию состава газовой атмосферы, энергосодержания электрического взрыва, давления рабочего газа и диаметра проводника на выход химического соединения и дисперсность нанопорошков оксидов Al, Ti, Zn и нитридов Al и Ti.

3. Предложена феноменологическая модель разрушения проводника и формирования наночастиц. Формирование частиц происходит вследствие коагуляции и коалесценции кластеров в расширяющихся продуктах взрыва и начинается до перемешивания основной массы вещества с окружающей средой. Экспериментально показано, что при пониженных температурах рабочего газа возможно образование частиц, состоящих из кристаллитов (имеющих блочную структуру). Коагуляционный рост частиц определяет начальный диаметр и удельное энергосодержание взрывающегося проводника; давление и температура рабочего газа; энергия, выделившаяся в последующем дуговом разряде (при  $E/E_c < 1, 4$ ).

Установлено, что кроме блочной структуры частиц в порошке реализуется еще один структурный уровень – фрактальное строение собственно порошка. Величина фрактальной размерности зависит от удельного энергосодержания взрывающегося проводника и определяет насыпную плотность нанопорошка и размер агломератов.

4. Показано, что спекание электровзрывных нанопорошков металлов возможно при температурах существенно ниже температуры плавления компактного металла. Для исследованных нанопорошков металлов  $T_{cn} \leq 0.3T_{nn}$  ( $T_{cn}$  и  $T_{nn}$  – температуры спекания наночастиц и плавления металла). Понижение температуры спекания связано как с размерным фактором, так и температурой плавления металла. Процесс спекания ограничивает размеры частиц снизу и может развиваться при пассивации нанопорошков.

5. Определены критерии пожароопасности нанопорошков металлов. Проведена классификация нанопорошков металлов по классам опасности. Даны рекомендации по условиям безопасной упаковки и перевозки нанопорошков.





Рис. 17. Стекловолокно (1) с нановолокнами оксидногидроксидных фаз алюминия (2)

Рис. 18. Результаты сравнительных испытаний фильтровальных материалов: *U* - скорость потока воды, отнесенная к единице площади, *t* – время фильтрации, избыточное давление воды 2·10<sup>4</sup> Па

Таблица 3 – Эффективность удержания микробиологических загрязнений

Наименование	Исходная	Концентрация в	Эффективнос					
микроорганизма	концентрация,	фильтрате,	ть очистки, %					
	КОЕ/мл	КОЕ/мл (БОЕ/мл)						
	(БОЕ/мл)							
E. Coli	$10^{5} \div 10^{6}$	0	100					
St. albus	$10^5 \div 10^6$	0	100					
B. Pseudoanthracis	$10^5 \div 10^6$	0	100					
Бактериофаг MS2	$10^6 \div 10^8$	0	100					

#### выводы

1. Показано, что в условиях экспериментов кроме энергосодержания взрывающегося проводника и давления газовой среды дисперсность нанопорошков металлов и структура наночастиц определяются диаметром проводника, температурой рабочего газа и температурой плавления металла. Последующие изменения дисперсности, структуры и химического состава наночастиц зависят от температуры окружающей среды и условий их пассивации.

Получены количественные зависимости дисперсного и фазового состава, структурных характеристик нанопорошков металлов от диаметра проводника; температуры рабочего газа и окружающей среды; энергии, выделившейся в последующем дуговом разряде; состава и скорости потока пассивирующего газа через порошок. Дополнены и систематизированы с учетом других значимых параметров электрического взрыва зависимости дисперсного состава нанопорошков от удельного энергосодержания взрывающегося проводника и давления рабочего газа. Установлено, что охлаждение потока рабочего газа не только увеличивает дисперсность нанопорошков, но и ограничивает степень их агломерации. Разработаны получении нанопорошков не учитываются все значимые параметры процесса, оказывающие влияние на их конечные свойства. В связи с этим в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Анализ возможного механизма диспергирования металла под воздействием импульса тока большой мощности и процесса формирования наночастиц. Исследования зависимости дисперсного и фазового состава, структуры наночастиц от значимых параметров электрического взрыва и газовой среды.

2. Исследование термической стабильности нанопорошков. Изучение процессов агломерации и структурирования нанопорошков. Разработка методов пассивации, деагломерации и микрокапсулирования наночастиц.

3. Создание высокопроизводительного оборудования для получения нанопорошков методом ЭВП, основанное на разработке новых технических решений. Изучение вопросов безопасного обращения с нанопорошками, включающее определение критериев их пожароопасности, определение правил упаковки и транспортировки нанопорошков.

4. Исходя из свойств электровзрывных нанопорошков, развитие некоторых потенциальных областей их применения: повышение трибологических характеристик смазочных материалов, применение в высокоэнергетических материалах и процессах, синтез новых материалов, модификация клеев, создание фильтровальных материалов.

Во второй главе представлены методики экспериментальных исследований. Для определения энергосодержания взрывающихся проводников использовался осциллографический метод, основанный на регистрации кривых тока и напряжения в *LC*-контуре. Параметры электрического взрыва выбирались с помощью критериев подобия. Для оценки некоторых характеристик расширяющихся продуктов использовался МГД- расчет.

Структура, форма и особенности кристаллического строения наночастиц изучались с помощью электронной микроскопии. По данным микроскопии строились гистограммы распределения частиц по размерам. Для измерения удельной поверхности нанопорошков использовался метод БЕТ. Детальные исследования химического состава поверхности наночастиц рентгенофотоэлектронной проводились методами спектроскопии, электронной спектрометрии и оже-спектроскопии. Для определения содержания в нанопорошках активного алюминия применялся волюмометрический метод, количество нитридной фазы анализировалось методом Кьельдаля. Фазовый состав нанопорошков определялся рентгенофазовым анализом.

Закономерности процесса окисления нанопорошков исследовались дериватографическим анализом, по изменению температуры нанопорошков и содержанию активного металла. Процесс спекания нанопорошков изучался по изменению электропроводности при их нагреве и дилатометрическим методом.

Коагуляционная устойчивость суспензий нанопорошков исследовалась седиментационным анализа и фотометрической калориметрией.

Показатели пожароопасности нанопорошков определялись по соответствующим ГОСТ и правилам IATA. Испытания по воспламеняемости нанопорошков под действием электростатического разряда проводились по рекомендациям методики ESD STM5.1:1998.

Износ деталей трения при испытании смазочных составов, легированных нанопорошками, определяли по стандарту ASTM G77. Исследования микрорельефа и упругих свойств поверхностей износа проводились с помощью атомно-силовой микроскопии.

**В третьей главе** представлены результаты исследования зависимости свойств нанопорошков от условий электрического взрыва. Изучено влияние на дисперсный состав нанопорошков начального диаметра взрывающегося проводника ( $d_0$ ); относительного энергосодержания электрического взрыва  $E/E_c$ , (E - энергия введенная в проводник,  $E_c$  – энергия сублимации металла); давления (P) и рода газа окружающего проводник, энергии, выделившейся в дуговом разряде ( $E_d$ ), температуры газовой среды (T).



Рис.1.Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц  $(a_s)$  от начального диаметра проводника  $(d_0)$  при различном энергосодержании электрического взрыва  $(E/E_c)$ : газ аргон,  $P = 5 \cdot 10^5$  Па; точки 1, 2 и 3 – медный проводник; 4 – алюминиевый проводник; точки 1 и 2 получены при соблюдении условий подобия.

Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц  $(a_s)$  от  $d_0$  представлена на рис. 1. Установлено, что уменьшение диаметра проводника менее 0,3·10 м<sup>-3</sup> приводит к снижению  $a_s$  тем сильнее, чем меньше  $E/E_c$ .

На рис. 2, представлена зависимость  $a_s$  от  $E/E_c$  и P с учетом влияния на средний размер частиц диаметров проводников. При росте относительного энергосодержания взрывающегося проводника до значения  $E/E_c \approx 1,5$  размер частиц быстро снижается, при  $E/E_c \geq 1,5-2$  влияние энергосодержания на размер частиц незначительно. При повышении P средний размер частиц заметно растет при  $E/E_c \geq 1$ . Начиная с  $d_0 = 0,2\cdot10$  м<sup>-3</sup>,  $E/E_c$  не оказывает существенного влияния на средний размер частиц (рис. 1 и рис. 2, кривая 7). Оптимальным для получения нанопорошков является  $1,5 < E/E_c < 2$ .

порошков карбида вольфрама из смеси электровзрывных порошков вольфрама и промышленного графита (рис. 15).

Разработан процесс синтеза нановолокон оксидно-гидроксидных фаз (рис. 16) при гидролизе нанопорошка алюмонитридной композиции, который позволил упростить процесс и увеличить выход целевого продукта. Установлено, что в зависимости от температуры обработки нановолокон после гидролиза, они представляют собой либо смесь гидроксида алюминия (Al(OH)<sub>3</sub>) и бемита (AlOOH) с небольшим содержанием неизвестной фазы алюминия (обработка при 320 °C), либо смесь  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кристаллических фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\chi$  - или η-фазы) – температуры обработки 450 °C в течение 3 часов. При дальнейшем повышении температуры до 1150 °C и нагреве в течение 4 часов, формируется аморфный оксид алюминия. При этом нановолокна спекаются, образуя крупные частицы, размер пор в образце возрастает (начальная насыпная плотность  $\rho \approx 1,55$  г/см<sup>3</sup>, при температуре около 1000 °C  $\rho \approx 1,26$  г/см<sup>3</sup>). Наибольшая удельная поверхность нановолокон (640 м<sup>2</sup>/г) формируется при температуре около 320° C, что соответствует данным, приведенным в литературе по процессу дегидратации гидроксида алюминия.

Проведены эксперименты по модификации нановолокнами эпоксидных клеев. Установлено, что сила отслаивания образцов модифицированных нановолокнами была выше, чем у контрольного образца приблизительно на 30%, и практически не зависела от количества нановолокон (5% или 10% масс.). Введение в клей нановолокон до 10% масс. привело к росту сопротивления сдвига приблизительно на 12%.

Исследование дзета – потенциала нановолокон показало, что аналогично нановолокнам, полученным гидролизом нанопорошка алюминия (Иванов и др.), они также создают избыточный положительный заряд (150 – 550 мВ) на границе с дистиллированной водой. Это позволило создать на основе нановолокон, стекловолоконной (рис. 17) и полимерной матриц нетканые фильтровальные материалы для удаления из воды микробиологических (вирусы, бактерии, простейшие) и неорганических загрязнений. Фильтровальный материал имеет высокую пропускную способность (рис. 18) и эффективность удержания микробиологических загрязнений 99,999999 ÷ 100%. (табл. 3).

В настоящее время в ИФПМ СО РАН и ООО «Аквазон» освоено производство фильтровального материала (торговая марка «AquaVallis»), картриджей и водоочистительных устройств на его основе. ракетное топливо. Из-за большой площади удельной поверхности электровзрывные наночастицы алюминия могут обеспечить ряд преимуществ над стандартным алюминиевым порошком, в частности, в отношении скорости горения.

Сравнительные испытания нанопорошка алюминия, производимого нами (торговое название ALEX), и промышленного порошка алюминия показали, что для порошка ALEX экзотермический процесс начинается при температуре ниже точки плавления алюминия. Тогда как порошок алюминия с размером около 20 мкм не реагирует с воздухом и азотом примерно до температуры 1000 °С. Также, при сгорании в воздушной ударной трубе, ALEX имел задержку возгорания только 3 мкс, по сравнению с задержкой в 600 мкс для алюминиевого порошка со средним диаметром частиц 3 мкм. В смесях с окислителями ALEX показал увеличение скорости детонации от 4380 м/с до 5070 м/с. Добавка обычного крупнодисперсного порошка алюминия не оказала заметного влияния на скорость детонации. При замене индустриального алюминия порошком ALEX, для составов на основе THT, рост скорости детонации составил 200-300 м/сек, а также в ряде зарядов было отмечено возрастание бризантности до 27%. Применение наноразмерных порошков алюминия позволяет улучшить характеристики и гибридных ракетных двигателей. При добавке 10% ALEX к гранулам на резиновой основе (НТРВ), импульс увеличивается на 70%, а процесс горения становится более равномерным по сравнению с горением чистого НТРВ.





нановолокон оксидно-

гидроксидных фаз

алюминия

Рис. 15. Характерные изображения порошка вольфрама (а) и карбида вольфрама (б): стрелкой указаны трещины в индивидуальных частицах WC

Другое потенциальное применение электровзрывных нанопорошков это синтез интерметаллических и высокотемпературных соединений. Высокая активность нанопорошков позволяет получать соединения металлов, имеющих существенно различные температуры плавления. Экспериментально показана возможность получения из электровзрывных нанопорошков и промышленных порошков следующих интерметаллических соединений: CuZn, AlB<sub>2</sub> AlNi, FeAl, FeAl 3, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, WAl<sub>4</sub>, WAl<sub>5</sub>, Al<sub>12</sub>Mo,  $Al_5Mo$ ,  $Al_4Mo$ . Все реакции протекали в режиме CBC. Изучен процесс синтеза



Рис. 2. Зависимость размера частиц *a*<sub>s</sub> от давления аргона Р и удельного энегосодержания Е/Е.: 1 - медный проводник  $d_0 = 0.43 \cdot 10^{-3}$  м.  $P = 10^5$  Па. газ Ar; 2 - медный проводник  $d_0$  =  $0.43 \cdot 10^{-3}$  M,  $P = 5 \cdot 10^{5}$  Ta, ras Ar; 3 медный проводник  $d_0 = 0.43 \cdot 10^{-3}$  м, P = $10^{6}$  Па, газ Аг; 4 - медный проводник  $d_{0} =$  $0.43 \cdot 10^{-3}$  M.  $P = 15 \cdot 10^{5}$  Ha. ras Ar 5 алюминиевый проводник  $d_0 = 0,47 \cdot 10^{-3}$  м,  $P = 5.10^5$  Па, газ Аг; 6 - алюминиевый проводник  $d_0 = 0.31 \cdot 10^{-3}$  м,  $P = 5 \cdot 10^5$  Па, газ Ar; 7 – алюминиевый проводник,  $d_0 =$  $0.2 \cdot 10^{-3}$  м, газ Ar,  $P = 10^5$  Па





Рис. 3. Изображение блочной структуры частиц

распределения частиц наноалюминия: 1 -  $a_s = 108$  нм: 2 –  $a_s$ = 130 нм; давление аргона P =  $1.5 \cdot 10^5 \, \Pi a, E/E_c = 2.1, d_0 = 0.38 \cdot 10^{-3} \, \mathrm{M}$ 

Влияние энергии дугового разряда ( $E_d$ ) на дисперсность нанопорошков металлов проявляется при значениях  $E/E_c < 1.4$ , с ростом  $E_d a_s$  также растет. При  $E/E_c \ge 2.5$ , средний размер частиц практически не зависит от  $E_d$ . В реальных условиях получения порошков ( $E/E_c \approx 2$ ) влияние параметра  $E_d$  на дисперсность порошков металлов выражено слабо и его можно не учитывать.

При понижении температуры (T) рабочего газа до минус 5 °C в порошке наблюдаются частицы, имеющие блочную структуру (рис. 3). Размер кристаллических блоков в частице не более 10 нм. С ростом температуры размеры частиц растут (рис. 4). Из рис. 3 следует, что частица формируется вследствие объединения мелких структурных элементов (кластеров), образующихся на ранних стадиях процесса расширения продуктов взрыва.

Исследования частиц металлов показали, что форма частиц изменяется от неправильной (при размере частиц десятки нанометров) до сферической (при размере частиц сотни нанометров).

Объемная часть металлической частицы содержит большое количество дефектов: дислокации, дефекты упаковки, границы между блоками двойников.

Поверхность частиц имеет сложное строение. На примере частицы никеля (рис. 5) показано, что имеется эпитаксия оксидного слоя на поверхности металла. Эпитаксильный слой имеет поликристаллическую



Рис. 5. Фрагмент частицы никеля диаметром 25 нм

структуру. В некоторых местах поверхности оксид никеля образует пирамиды роста (рис. 5, е). Толщина слоя оксидной фазы 2 - 10 нм. Результаты анализа снимка рис. 5, с применением Фурье преобразование изображения (FFT) показывают: зона «а» – рефлексы на FFT имеют вид протяженных тяжей, что указывает на существование дефектов упаковки; «б» и «в» – монокристальные зоны; «г» – зона эпитаксильного контакта фаз Ni и NiO; «д» – рефлекс FFT от фазы NiO. На поверхности оксида

металла находится слой оксокарбида или карбида (карбоната). В контакте с углеродными фазами находятся гидроксидные фазы, что свидетельствует об островковом характере углеродных фаз. Вероятно, при взаимодействии порошков с воздухом, вследствие диффузии кислорода, под углеродной пленкой формируется слой оксида, а на поверхности частицы, в контакте с углеродными фазами, слой гидроксидной фазы.



Рис. 6. Зависимость концентрации химического соединения *C* в порошке (а) и среднеповерхностного диаметра частиц (б) от  $E/E_c$ : для рис. (а) - 1, 2 - AlN; 3 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; для точек 1  $d_0 = 0,1\cdot10^{-3}$  м, для 2  $d_0 = 0,31\cdot10^{-3}$  м, давление азота  $10^5$  Па; для 3  $d_0 = 0,31\cdot10^{-3}$  м, содержание O<sub>2</sub> в атмосфере Ar 12 % об.,  $P = 10^5$  Па; для рис. (б) - 1 – взрыв алюминиевого проводника в атмосфере N<sub>2</sub>; 2 – взрыв алюминиевого проводника в NH<sub>3</sub>, выход AlN – 100%; 3 – взрыв алюминия в смеси газов Ar – O<sub>2</sub> (20% об.), содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в порошке 100 %,  $d_0 \ge (0,3 \div 0,38)\cdot10^{-3}$  м,  $P = 10^5$  Па,  $E/E_c = 2,0$ 

образование плакирующих слоев обусловлено не только химическими, но и механическими процессами внедрения наночастиц в поверхностные слои детали трения, которые, в свою очередь, определяются твердостью металла. С помощью метода РФЭС в приповерхностных слоях было обнаружено присутствие элементов меди и цинка до глубины 0,2 мкм с неравномерным расположением по поверхности, что подтверждает диффузионный характер взаимодействия нанопорошков с поверхностью детали трения.

Также износ деталей трения связан с природой базового масла, легированного нанопорошком. Данные противоизносных испытаний в масле А-8 показывают, что в отличие от масла И-20, наименьший износ деталей трения наблюдается при использовании нанопорошка меди.

Materia II 20 her npobalitor o nationopolitika.							
Смазочная композиция	Величина износа (ширина канавки) колодки, мкм						
	Закалка вала	Закалка					
		колодок					
Масло И-20	1635	750					
И-20 + наноцинк	1000	729					
И-20 + нанолатунь	1030	675					
И-20 + наномедь	1437	937					





Рис. 14. Профили колодок

Результаты противозадирных испытаний показывают, что введение в базовое масло нанопорошков металлов увеличивает значение нагрузки схватывания на всех испытанных составах. Наиболее эффективно применение нанопорошков Си, величина нагрузки схватывания возрастает в 1,83 раза.

Наиболее перспективно применение нанопорошков в пластичных смазках, т. к. при этом отсутствуют проблемы, связанные с оседанием дисперсной фазы. Легирование пластичных смазок ЛЗ-31 и Литол – 24 нанопорошками сплава Pb – Sn и Cu привело к снижению относительного уровня вибрации подшипников на 76 – 84%.

Присадки к моторным маслам на основе электровзрывных нанопорошков меди, латуни и цинка доведены до товарного уровня и выпускаются мелкосерийными партиями под торговым названием «Гарант – М». На рис. 14 изображены фрагменты профилей колодок после проведения трибологических испытаний в чистом масле И – 20 (а) и масле И–20 с добавкой присадки «Гарант-М, тип В» на основе нанопорошка латуни (б).

Также перспективно применение электровзрывных нанопорошков в высокоэнергетических материалах и процессах. Порошки алюминия микронных размеров широко используются для улучшения энергомассовых и баллистических характеристик высокоэнергетических конденсированных систем, в том числе, таких как термиты, взрывчатые вещества, пороха, раствором 8- оксихинолин (7.7% масс.); обработанный раствором ализарина (1.4% масс.) и обработанный раствором трилона Б (4.2% масс.). Количества ПАВ указаны по отношению к массам сухих порошков.

Наиболее эффективно микрокапсулирование порошка алюминия, полученного в рабочем газе с температурой менее 5 °С, пальмитиновой кислотой в среде толуола при воздействии ультразвука с последующим удалением избытка кислоты гексаном или этилацетатом (рис. 14, график 3). Микрокапсулированный нанопорошок имеет высокую седиментационную устойчивость и не взаимодействует с водой при температуре её кипения.

Изучены критерии пожароопасности (группы горючести, воспламеняемости при воздействии малокалорийного источника зажигания, скорости распространения пламени) для нанопорошков алюминия, меди, никеля, цинка, железа. Определен объем газа (водорода и аммиака), выделяющегося при взаимодействии с водой нанопорошков алюминия и алюмонитридной композиции. Установлена возможность воспламенения нанопорошка алюминия и микрокапсулированного нанопорошка алюминия под воздействием разрядов статического электричества, которое может запасти тело человека. Проведена классификация нанопорошков по классам опасности, определены требования к упаковке и условиям безопасной транспортировки нанопорошков.

<u>В пятой главе</u> рассматриваются некоторые области применения электровзрывных нанопорошков.

Изучение смазочных составов, легированных нанопорошками металлов, представляет определенный интерес для получения смазок с улучшенными свойствами. Для модификации выпускаемых смазочных материалов (масло И-20, масло А-8, смазка ЛЗ-31, смазка Литол-24) применялись нанопорошки Cu, Zn, латуни и сплава Pb-Sn. Исследования профилей деталей трения (вращающийся вал – неподвижная колодка), что величина износа зависит от того, какая из деталей подверглась закалке до твердости 50 HRc: подвижный вал или неподвижная колодка (табл.2). Аналогичный эффект наблюдается для зависимости коэффициента трения (f) от пути трения. Снижение износа и величины f для всех исследованных образцов наблюдалось при закалке вала. При закалке колодок некоторое снижение износа наблюдалось только при применении масла, легированного нанопорошками латуни и цинка. Следует отметить, что улучшение противоизносных характеристик смазочных композиций прямо не связано с величиной f. Наименьший коэффициент трения наблюдается при использовании нанопорошков меди и латуни, при нагрузках около 800 Н, а снижение износа наблюдается для всех составов легированных нанопорошками - Си, Zn, сплав Cu – Zn).

Проведенные эксперименты показывают, что износ детали трения и величина коэффициента трения зависят не только от состава смазочной композиции, но и от твердости поверхности детали трения. Вероятно, Частицы химических соединений (оксиды и нитриды металлов) образуются при взрывах проводников в активных газах (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>) или их смесях с аргоном. Форма частиц порошков оксидов, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> – правильные сферолиты с незначительно выраженной огранкой. Порошки AlN, TiN, ZnO имеют неправильную форму, четко выражена огранка частиц.

Концентрация химического соединения в порошке определяется энергосодержанием взрывающегося проводника (рис. 6, а), концентрацией активного газа в инертной атмосфере и давлением газовой среды. В условиях эксперимента среднеповерхностный размер порошков нитрида алюминия, полученных при  $E/E_c \ge 1,5$ , лежит в интервале размеров (40 - 60) нм и, также как и содержание AIN в порошке, практически не зависит от величины энергосодержания взрыва (рис. 6 а, б). В отличие от нанопорошков металлов, связь между диаметром проводника и средним размером частиц для нанопорошков AIN не обнаружена.

Выход нитрида алюминия ( $C_{AIN}$ ) слабо увеличивается с ростом давления азота: при  $P = 10^5$  Па,  $C_{AIN} \approx 80$  % масс.; при  $P = 15 \cdot 10^5$  Па,  $C_{AIN} \approx 98$  % масс. Средний размер частиц алюмонитридной композиции медленно растет с ростом давления: при  $P = 10^5$  Па,  $a_s \approx 42$  нм, при  $P = 15 \cdot 10^5$  Па,  $a_s \approx 86$  нм.

Средний размер частиц  $Al_2O_3$  растет с ростом P и процентного содержания кислорода в инертной среде. При увеличении давления с  $10^5$  Па до  $4 \cdot 10^5$  Па,  $a_s$  растет с 49 нм до 108 нм. С увеличением концентрации  $O_2$  в газе с 4 % об. до 20 % об. средний размер частиц увеличивается с 43 нм до 58 нм.

Выход оксида алюминия ( $C_{Al2O3}$ ) в порошке увеличивается с ростом  $E/E_c$  (в области  $E/E_c < 1,5$ ) и с концентрацией  $O_2$  в Ar. При повышении концентрации  $O_2$  в аргоне с 4 % об. до 20 % об., содержание оксида алюминия увеличивается до 100 % масс.

Порошки химических соединений слабо агломерированы. Изменение степени агломерации и среднего размера частиц при длительном хранении порошков не обнаружено.

Изменение параметров взрыва (в основном концентрации активного газа) позволяет получать порошки алюмонитридной композиции – содержащие химическое соединение (AlN) и активный металл на уровне отдельной частицы (Al).

Из спектров элементного анализа состава поверхности нанопорошков композиции (40 мас. %Al – 60 мас. %AlN) следует, что все частицы содержат азот примерно в равном относительном количестве. Количество частиц алюминия, в которых азот отсутствует, крайне незначительно. Характерно, что морфология таких частиц соответствует морфологии частиц Al, полученных при взрывах в газовой атмосфере при пониженной температуре. Отсюда можно сделать вывод, что образование нитрида алюминия происходит при взаимодействии основной массы частиц с азотом, с

сохранением металлической фазы под слоем AlN. Из исследований нанопорошков с помощью электронной микроскопии, следует, что рост нитридной фазы происходит из первоначально образовавшегося зародыша по типу дендритов. Параметры кристаллической решетки наночастиц соответствуют гексагональной фазе AlN: d100 = 2,7 Å и d002 = 2,5 Å. В поверхностных слоях AlN частично окислен до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гидролизован до AlOOH и Al(OH)<sub>3</sub>. Толщина этих слоев составляет величину порядка 60-90 Å.

Рост частиц металлов продолжается после завершения процесса ЭВП при относительно низких температурах вследствие их спекания между собой и связан с температурой плавления компактного металла.



Рис. 7. Гистограммы распределения по размерам и микрофотография частиц порошка цинка: N – число частиц, a - размер частиц; диаметр проводника  $d_0 = 0.38 \cdot 10^{-3}$  м, давление аргона  $P = 2 \cdot 10^5$  Па,  $E/E_c = 2.2$ ; (а) – исходный образец, (б) – обработанный ультразвуком

На рис. 7 представлены гистограммы и изображения частиц цинка, полученных при температуре рабочего газа 0...минус 5 °С. Перед контактом с воздухом ампула с порошком охлаждалась до температуры жидкого азота. После обработки спиртовой суспензии частиц цинка ультразвуком (объем суспензии - 10 мл, частота ультразвука 27 кГц и мощность генератора 120 Вт), частицы разрушились на наночастицы с размерами  $a_n = 36$  нм,  $a_s = 52$  нм,  $a_m = 72$  нм (рис. 7, б);  $a_n$  и  $a_m$  – среднечисленный и среднемассовый размеры соответственно. Частицы цинка, полученные при таких же параметрах ЭВП и пассивированные в обычных условиях, выглядят как плотные сферы без особенностей внутреннего строения, не разрушаются под воздействием ультразвука ( $a_n = 74$  нм,  $a_s = 107$  нм,  $a_m = 147$  нм). Естественно предположить, что при пассивации в обычных условиях вследствие повышения температуры образца происходит коалесценция частиц мелкоразмерной фракции и понижение дисперсности порошка.

Для исследования закономерностей спекания нанопорошков различных металлов, порошки и таблетки из них нагревали в токе аргона с измерением их электропроводности. Точка резкого падения сопротивления оксидных слоев и шеек между наночастицами, приводит к их деагломерации, однако при этом существенно снижается содержание активного металла.

Процесс нанесения органических пленок (бутилацетата, изооктана, мономера стирола, нафталина) из газовой среды сложен, плохо контролируется и не пригоден для применения в технологическом процессе. При использовании паров органических веществ, деагломерации и микрокапсулирования частиц не происходит, т.е. сплошные пленки, защищающие поверхность частиц, не образуются. При взаимодействии «горячих» частиц с парами углеводородов или мономером, в газовом потоке на поверхности частиц образуются соединения алюминия с углеродом. Порошки активно взаимодействуют с водой с выделением газообразных углеводородов, преимущественно CH<sub>4</sub>. Воздействие мощной ультразвуковой обработки (до 2.5 кВт) также не приводит к деагломерации нанопорошков,



Рис. 14. Седиментация порошка алюминия в спирте: 1 - алюминий, взрыв в аргоне, охлаждение жидким азотом, процесс седиментации непосредственно после получения; 2 – седиментация образца после пассивации и хранения на воздухе в течение 3-х недель; 3 – получение при 5° С, образец обработан раствором пальмитиновой кислоты в толуоле, излишки кислоты удалены этилацетатом более того, имеет место их заметная агломерация.

Нанопорошки алюминия и меди, полученные в аргоне, порошок меди, полученный в азоте, заметно деагломерируются под действием ультразвука (мощность 0,8 - 1 Bт/см<sup>3</sup>, частота 27 – 35 кГц, время обработки 10 - 15 мин) в этиловом спирте, при добавлении небольших количеств образующих хелатные веществ, используемыми комплексы с металлами, к суспензии перед ее обработкой ультразвуком. При получении наночастиц при температуре рабочего газа не более 5 °C процесс деагломерации интенсифицируется (рис. 14). Об этом можно судить по высокой vстойчивости 0.5% спиртовых суспензий нанопорошков, которые полностью не седиментируют за время более 7 суток.

Это соответствует размерам частиц, меньших 200 нм, что можно расценить, как практически полную деагломерацию порошков (средний размер исходных частиц составляет около 100 – 150 нм). Указанная степень деагломерации достигнута на следующих системах:- нанопорошок меди, обработанный раствором триэтаноламина (0.2% масс.) и раствором 8-оксихинолин (7.7% масс.); - нанопорошок алюминия, обработанный

и 3, можно сделать вывод, что на первом этапе порошок в основном взаимодействует с кислородом, на втором - с парами воды. Пассивация нанопорошков искусственными газовыми средами (смесь  $O_2$  с Ar), с концентрацией кислорода в аргоне менее 2,5%, позволяет поддерживать температуру порошка алюминия ниже 50° С.

Установлено, что при пассивации порошков Al и Zn сухим воздухом оптимальная скорость потока газа составляет  $V \le 5$  мл/мин.



Рис. 13. Гистограммы и характерные изображения порошка цинка, полученного в атмосфере азота: рис. а – скорость потока воздуха  $V \le 5$  мл/мин,  $S_{y\partial} = 15,9$  м<sup>2</sup>/г, расчет из гистограммы  $a_s = 39$  нм; рис. б – скорость потока воздуха V > 25 мл/мин,  $S_{y\partial} = 7,44$  м<sup>2</sup>/г, расчет из гистограммы  $a_s = 104$  нм; условия ЭВП: газ азот,  $P = 0,5 \cdot 10^5$  Па,  $d_0 = 0,3 \cdot 10^{-3}$  м,  $E/E_c \approx 2,0$ 

Исследования дисперсного состава нанопорошка цинка (рис. 13) показывают, что при указанной скорости потока воздуха его удельная поверхность возрастает с 7,44 м<sup>2</sup>/г (пассивация в стандартных условиях) до 15,9 м<sup>2</sup>/г, а максимум гистограммы распределения частиц по размерам смещается в область меньших размеров.

Процесс окисления нанопорошков алюминия характеризуется самоторможением. При достижении определенного количества оксида на поверхности частиц окисление прекращается. Количество образующегося в порошке химического соединения практически не зависит от состава газовой атмосферы (Ar + O<sub>2</sub>, Ar + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, Ar + H<sub>2</sub>O) при исследованных параметрах процесса пассивации.

Исследования пассивации нанопорошков жидкими углеводородами позволили установить, что для высушенных после обработки растворителем нанопорошков алюминия, цинка и меди - гексан, пентан и бензол не могут выступать пассивирующими средами. Наиболее эффективным жидким пассиватором для порошков изученных металлов является керосин, который сохраняет свои пассивирующие свойства для порошков меди до температуры T < 155 °C; для порошков алюминия, T < 145 °C; для порошков цинка, T < 120 °C.

При изучении процессов деагломерации и микрокапсулирования наночастиц металлов получены следующие результаты. Использование добавок химически активных газов, также как и растворение поверхностных образца свидетельствует о процессе спекания частиц с образованием между ними токовых контактов.

Сравнительные результаты измерения сопротивления прессованных таблеток и слоев порошков представлены в табл. 1. В таблице значение  $T_R$  соответствует температуре резкого понижения сопротивления образцов,  $Me^{o}$  - содержание активного металла. В связи с неоднозначностью определения для некоторых порошков точки  $T_R$ , в таблице также представлены данные по конечным значениям температур  $(T_r)$ , при которых снижение сопротивления образцов прекращается.

Из табл. 1 следует, что порошки легкоплавких металлов – Al, Zn, Sn имеют начальную температуру спекания не более 40 °C. Близкие значения получены и для прессованных таблеток Zn и Sn. Величины температур для образцов, как легкоплавких, так и тугоплавких металлов, имеют один порядок, за исключением таблеток нанопорошка алюминия. Большее значение начальной температуры спекания таблетки из Al(Ar) объясняется высокой химической активностью металла. В условиях ограниченной диффузии адсорбированного кислорода воздуха из объема таблетки первоначально происходит не разрушение оксидного слоя, а его рост.

Порошок	$a_{\rm s}$ , HM	$Me^{o}, \%$	Начальная температура снижения		
(атмосфера		масс.	сопротивления		
рабочего			Таблетка	Порошок	
газа)			<i>T</i> <sub><i>R</i></sub> , °C	<i>T<sub>R</sub></i> , °C	<i>T</i> <sub><i>r</i></sub> , ℃
Cu(N <sub>2</sub> )	66	88,5	150	100	290
Ni(Ar)	74	-	150	145	350
Al(Ar)	136	88,4	~ 400	30	350
Zn(Ar)	140	94,9	20	$\leq 20$	100
Sn(Ar)	120	-	30	$\leq 40$	140

Таблица 1 - Сравнительные результаты измерения сопротивления

Образец пассивированого порошка меди был нагрет до температуры 100 °С (около 10 % от температуры плавления компактного металла  $T_{n,n}$ ) и медленно охлажден. Из рис. 8 следует, что при термообработке между частицами происходит образование шеек, которые, вероятно, и ответственны за электрический контакт между частицами. Термообработка приводит к заметному уменьшению числа частиц с размерами менее 30 нм, т. е. наблюдается плавление мелких частиц с последующей их коалесценцией.

Из изученных металлов наиболее химически инертным является серебро. При спекании наночастиц серебра, оксидные слои, образующиеся при контакте частиц с воздухом, не будут ограничивать коалесценцию частиц, как для других металлов. Исследования влияния среднего размера частиц на величину дилатометрической температуры  $(T_{o})$  таблеток из

порошка серебра показали, что для частиц Ag со средним размером  $a_s = 380$  нм,  $T_{\partial} = 270$  °C (28% от  $T_{n\pi}$ ); для  $a_s = 127$  нм,  $T_{\partial} = 160$  °C (17 % от  $T_{n\pi}$ ); для  $a_s = 90$  нм,  $T_{\partial} = 140$  °C (15% от  $T_{n\pi}$ ).



Рис. 8. Изображение и гистограммы частиц меди исходных (а) и прошедших термообработку при 100 °С (б)

Из литературы известно, что у частиц с размерами 10-20 нм температура плавления металла снижается всего на 25-30%. Из представленных данных следует, что спекание пассивированных электровзрывных порошков возможно при температурах существенно ниже  $T_{n\pi}$  компактного металла, несмотря на то, что основное число частиц имеет размер более 20 нм. Термический анализ (DTA) порошка Ag с удельной поверхностью 2,9 м<sup>2</sup>/г в атмосфере аргона (измерения проводились в Национальной Лабораторией Лос-Аламоса, США) показал, что при температуре 215 - 220 °С наблюдается экзотермический пик с энергией 38,73 кДж/кг (около 37 % от теплоты плавления металла). Выделившаяся энергия может приводить к саморазогреву частиц в таблетке и росту локальной температуры. Из полученных данных можно предположить, что температуры спекания и плавления нанопорошков определяется не только размерным фактором и температурой плавления металла, но и структурой наночастиц.

Общим свойством всех малых металлических частиц является их агломерированность. В процессе получения, в электровзрывных нанопорошках образуются объемные агломераты из частиц – фрактальные кластеры. Исследования фрактальной размерности (D) нанопорошков алюминия показали, что ее величина лежит в интервале 2,57  $\leq D \leq$  2,93 и растет с ростом среднего размера частиц. Из свойства самоподобия фрактального кластера следует, что увеличение дисперсности порошков приводит к увеличению среднего размера агломератов в порошке.

Величина фрактальной размерности позволяет указать вероятный механизм сборки фрактального кластера. Из сравнения с литературными данными следует, что величина *D* электровзрывных нанопорошков имеет приблизительно среднее значение между фрактальными размерностями кластеров, образованных прилипанием отдельных частиц, двигающихся по



Рис. 11. Принципиальная конструкция установки: 1 – реактор; 2 – секция высоковольтного ввода и механического разрядника; 3 – высоковольтный изолятор; 4 – высоковольтный электрод; 5 - проволока; 6 охладитель потока газа; 7 - сепаратор; 8 секция механизма подачи с катушкой проволоки и датчиком длины проволоки; 9 вентиль, регулирующий скорость газового потока; 10 – фильтр улавливания порошка; 11 - бункер (стакан) для накопления порошка; 12 – вентиль отсечки; 13 – центробежный вентилятор для организации движения газа в циклоне; 14 - электродвигатель привода вентилятора; 15 – циклон; 16 – тканевый фильтр; 17 - вентили для очистки тканевого фильтра внешним потоком газа; 18 центробежный вентилятор; 19 электродвигатель привода вентилятора; 20 охладитель потока газа; 21 - обратный клапан; 22 – заземленный электрод

В главе приводятся результаты исследования процесса пассивации нанопорошка Al и Zn. Установлено, что при способе пассивации,



Рис. 12. Зависимость температуры порошка алюминия от времени и состава газовой смеси: 1 -содержание  $[O_2]$  в аргоне -5% об.; 2 -содержание  $[O_2]$  в аргоне -5%, с парами  $H_2O$ ; 3 -аргон с парами  $H_2O$ ; во всех экспериментах скорость

применяющемся в настоящее время (напуск воздуха в емкость с нанопорошком в течение 3 суток), температура в объеме нанопорошка возрастает до 50...80 °С, что к спеканию приводит мелкоразмерной фракции. Для оптимизации режимов пассивации исследовалось влияние на температуру нанопорошков и содержание активного металла в порошке концентрации О<sub>2</sub> В пассивирующей атмосфере, скорости потока газа – пассиватора через образец, влияние паров воды. Из экспериментов следует, что присутствие паров воды в пассивирующей атмосфере несколько

интенсифицирует процесс окисления порошка (рис. 12). Кривая 2, вероятно, является интегральной зависимостью процессов, описываемых кривыми 1 и 3. Исходя из скорости изменения температуры  $(\Delta T/\Delta t)_{O2} = 0,15$  °C/с,  $(\Delta T/\Delta t)_{H2O} = 0,04$  °C/с, и продолжительности процесса окисления до максимума кривых 1

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или нитридов (на схеме AlN). Штриховой линией обозначена условная граница потери сплошности продуктами взрыва. Строение объемной части частицы (аморфная фаза, кристаллические зерна, поры) представлено на основании модели частицы Яворовского.

<u>Четвертая глава</u> диссертации посвящена технологическим вопросам получения нанопорошков методом электрического взрыва. В главе представлены конструкции модернизированных элементов установки по получению нанопорошков, результаты исследования процессов пассивации, деагломерации и микрокапсулирования нанопорошков металлов, критерии пожароопасности и классификация нанопорошков по классам опасности.

В главе проведен анализ работы элементов существующего оборудования, отмечены конструктивные недостатки, ограничивающие надежность и производительность их работы. Предложены технические решения позволяющие увеличить надежность и частоту работы (число взрывов в секунду) установки.

С учетом особенностей движения аэрозоля при последовательных взрывах проводников предложена конструкция фильтра для улавливания частиц. Конструкция фильтра учитывает инерционное движение частиц под воздействием газодинамического потока, возникающего при взрыве, и накапливание порошка в зоне застойной относительно основного потока газа.

Модернизирована конструкция реактора с целью организации эффективной эвакуации нанопорошка под действием газовых потоков, возникающих при взрыве проводника. Предложено техническое решение конструкции сепаратора для удаления из газового потока крупных частиц с размером более 500 нм. Для коммутации высоковольтного импульса было предложено использовать управляемый механический разрядник, срабатывающий при касании проволокой высоковольтного электрода. Применение механического разрядника позволило избежать возникновения коронного разряда при загрязнении поверхности изолятора металлическим нанопорошком. В тоже время, при получении массовых количеств нанопорошков его работа отличается высокой надежностью.

Модернизированы конструкции механизма подачи проводника и датчика длины проволоки, предложенные Котовым с соавторами. Это позволило увеличить надежность их работы и упростить обслуживание. Предложено включить в состав установки, следующие дополнительные элементы: системы охлаждения рабочего газа и эвакуации нанопорошков из установки без контакта с окружающей атмосферой; циклон и механический фильтр, предотвращающие попадание наночастиц в реактор с обратным потоком газа. Схема модернизированной установки представлена на рис. 11. Частота работы установки около 1,5 Гц. Изменение конструкции основных узлов установки позволили увеличить её производительность не менее чем в 2 - 3 раза относительно производительности существующего оборудования (частота работы 0,5 - 0,6 Гц).

линейным траекториям, и частиц, двигающихся по траекториям, определяемыми броуновским движением. С фрактальной размерностью связаны такие технологические характеристики нанопорошков, как насыпная плотность:  $\rho(r) = \rho_0 (r_u/r)^{3-D}$ , где  $\rho_0$  – плотность металла,  $r_u$  - средний радиус частиц, r – радиус граничной сферы, в которой наблюдаются фрактальные свойства вещества. С ростом размера частиц и фрактальной размерности насыпная плотность также растет, а пористость нанопорошков уменьшается.

Графический анализ показывает, что распределение по размерам для частиц алюминия соответствует логарифмически – нормальному типу распределения и удовлетворительно линеаризуется в логарифмически – вероятностных координатах. По данным ряда авторов, модель роста частиц в процессе коагуляции асимптотически приводит к нормальнологарифмическому распределению по размерам. Исходя из характера распределения и структуры частиц металлов рис. 3, можно сделать вывод о формировании дисперсной фазы в результате коагуляции кластеров с размерами менее 10 нм, образующихся на начальной стадии процесса.

Котовым с соавторами было установлено, что существует некоторая радиальная скорость потери проводимости, которая зависит от плотности введенной в проводник энергии, в области энергий меньше энергии сублимации, и остается постоянной при энергиях, равных или больших энергии сублимации вследствие термической ионизацией вещества проводника. Из экспериментов Седого следует, что при достижении  $E_c$  электропроводность проводника становится минимальной. Известно, что термическая ионизация начинается при достижении фазовой траекторией металла бинодали. Отсюда и из данных литературного обзора естественно предположить, что, по крайней мере, при  $E < E_c$ , в режимах ЭВП, используемых для получения нанопорошков, значительная часть металла проводника находится в жидком состоянии, а пересечение бинодали фазовой траекторией праекторией продуктов взрыва происходит при  $E_c$ .

Из МГД-расчета (рис. 9) реального режима взрыва проволоки следует, что начало заметного движения контактной поверхности "проводник – окружающий проводник газ" приходится на значение  $E \approx E_c$  (полная энергия, введенная в проводник  $E/E_c = 1,9$ ), т. е. в момент достижении фазовой траектории бинодали, и приблизительно соответствует максимуму разрядного тока. Ранее Байков получил данные, также свидетельствующие, что начальная точка электрического взрыва приблизительно соответствует энергии сублимации. Таким образом, доля энергии  $E > E_c$ , вводится в проводник на спаде кривой тока в ионизованные расширяющиеся продукты взрыва.

Можно предположить, что избыток энергии  $E \ge E_c$  переходит в кинетическую энергию разлета продуктов взрыва и дальнейшего существенного перегрева вещества не происходит. С другой стороны, из экспериментов следует, что средний размер частиц металлов и химических

соединений при  $E > 1,5E_c$  слабо зависит от энергосодержания взрывающегося проводника (рис. 2 и 6, б).



Рис. 9. Данные МГД - расчета: 1 – зависимость  $E(t)/E_c$ , 2 – зависимость r(t); в эксперименте и расчете использовался медный проводник

По мнению автора, это свидетельствует о том, что образование дисперсной фазы при прочих равных условиях в основном определяется долей энергии  $E < 1,5 E_c$ , а не всей энергией, введенной в проводник.

Непосредственно процесс разрушения проводника, вероятно, определяется кластерным строением жидких металлов. Процесс плавления собой представляет кооперативное изменение характера движения кластеров от колебательного к случайному – броуновскому. Очевидно,

что такой процесс наиболее легко начинается на поверхности тела, где имеется больше возможностей для образования групповых или одиночных вакансий по границам кластеров, которые к тому же слабее связаны друг с другом, чем в глубине проводника. Первоначально вскипание вещества также будет развиваться в поверхностных слоях проводника. Вероятно, этим объясняется радиальная скорость потери проводимости проводником при ЭВП.

Из представленной качественной модели, используя фундаментальные закономерности коагуляционного роста дисперсной фазы, сравнительно просто описать процесс формирования наночастиц в зависимости от параметров взрыва. Скорость коагуляции  $dv/dt=4kTv2/3\eta$  (v – суммарная концентрация кластеров в данный момент времени t, k – постоянная Больцмана, T – температура,  $\eta$  – вязкость среды) и имеет более резкую зависимость от концентрации кластеров, чем от температуры.

С ростом  $E/E_c$  скорость разлета продуктов взрыва увеличивается, концентрация коагулирующих кластеров быстро понижается, средний размер образующихся частиц становится меньше. С увеличением давления газовой среды, окружающей проводник, продукты ЭВП охлаждаются быстрее. Однако концентрация коагулирующих кластеров также возрастает. В конечном счете, при росте давления объединяется большее число кластеров, и средний размер частиц растет. В свою очередь длительность процесса коагуляции будет определяться начальным диаметром взрывающегося проводника. Чем меньше диаметр проводника, тем быстрее охлаждаются продукты взрыва (характерное время процесса пропорционально  $d_0$ ). Также с уменьшением диаметра проводника падает концентрация коагулирующих частиц. Соответственно, за время охлаждения продуктов взрыва объединяется меньшее число кластеров. Понижение температуры газовой среды также приводит к более быстрому охлаждению продуктов взрыва, снижению скорости коагуляции кластеров и, соответственно, к уменьшению размера частиц. При относительно небольших значениях  $E/E_c$ , когда концентрация кластеров велика, энергия, выделившаяся в дуговом разряде, увеличивает температуру и скорость коагуляции, размер частиц растет. С ростом  $E/E_c$  скорость разлета продуктов взрыва увеличивается, концентрация кластеров быстро понижается, и энергия дугового разряда оказывает всё менее существенное влияние на размер частиц.

Исследования характеристик частиц алюмонитридной композиции, зависимости дисперсности нанопорошков оксида и нитрида алюминия и содержания химического соединения в порошке от параметров электрического взрыва, а также сравнительный анализ величин теплот образования химических соединений и испарения металлов показывают, что формирование химических соединений протекает в парофазной области (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или на поверхности частиц вследствие диффузии активного компонента (AlN).

При азотировании образуется твердый продукт реакции, происходит прекращение процесса коагуляции кластеров, и рост частицы останавливается. При окислении, продукт реакции образуется в результате



Рис. 10. Формирование частицы: 1 – кластеры, 2 – атомы металла, 3 – атомы инертного или молекулы химически активного газа, 4, 5 – структура частицы, 6 – частица композиции AlN-Al, 7 – углеродные фазы, 8 – гидроксидные фазы, 9 – аморфная фаза, 10 – кристаллическое зерно, 11 – оксид металла, 12 – поры, 13 – фрактальный кластер, 14, 15 – частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 – частица композиции Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. конденсации, и рост частицы может продолжаться, В частности, при увеличении давления газовой среды. В случае реакции азотирования следует ожидать, что средние размеры частиц будут соответствовать размеру кластеров и составлять не более 10 нм. Однако реальные размеры частиц композиции Al-AlN существенно выше (средний размер около 50 нм). Это свидетельствует в

пользу того, что коагуляция кластеров начинается до перемешивания основной части продуктов взрыва с окружающим проводник газом.

Принципиальная схема формирования наночастицы изображена на рис. 10. В зависимости от рода газа (Ar, N<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub>, Ar + O<sub>2</sub>) и металла проводника образуются частицы металла либо частицы оксидов (на схеме