

## ДИАГНОСТИКА ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ

*Нанодисперсные металлы при хранении претерпевают изменения физико-химических свойств. Исследован фазовый состав, морфология и термическая устойчивость нанопорошков меди после длительного хранения. Нанопорошки меди были получены методом электрического взрыва медных проводников в среде аргона и углекислого газа и хранились в условно герметичной упаковке 10 лет. Изучение свойств проводили методами рентгенофазового и термического анализов, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного элементного анализа, ИК-спектроскопии. Установлено влияние условий получения и времени хранения на состав и морфологию частиц нанодисперсных порошков меди: нанопорошок меди, полученный в углекислом газе, более окислен по сравнению с образцом, полученным в аргоне, при этом нанодисперсная фракция частиц окисляется почти полностью. Термическая устойчивость порошков в результате окисления при длительном хранении повышается, но меняются и функциональные свойства порошков, что следует учитывать при организации технологического процесса.*

**Ключевые слова:** нанопорошок, медь, диагностика, длительное хранение, свойства.

Yu. A. Amelkovich, O. B. Nazarenko, A. I. Sechin, K. O. Fryanova  
(National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk)

## DIAGNOSTICS OF STRUCTURE AND PROPERTIES CHANGES OF COPPER NANOPOWDERS AFTER LONG-TERM STORAGE

*Nanodispersed metals are undergoing changes in physical and chemical properties during storage. In this paper we studied the phase composition, morphology and thermal stability of copper nanopowders after long-term storage. Copper nanopowders were produced by electrical explosion of copper wires in argon and carbon dioxide, and were stored in a conditionally sealed package 10 years. Investigations were carried out by X-ray and thermal analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive elemental analysis, IR-spectroscopy. Influence of preparation conditions and storage time on the composition and particle morphology of nanosized copper powder was shown: copper nanopowder produced in carbon dioxide is more oxidized than the sample obtained in argon, thus the nanodispersed fraction of particles oxidized almost completely. The thermal stability of copper nanopowders increases due to oxidation during long-term storage, but the functional properties of powders are changing also, that should be considered in the organization of technological process.*

**Keywords:** nanopowder, copper, diagnostics, long-term storage, properties.

Проблеме обеспечения безопасности нанодисперсных материалов в производственном цикле уделяется все большее внимание [1 – 3], что связано как с ростом производства наноматериалов, так и с расширением областей их применения. При производстве, хранении, транспортировке, переработке нанодисперсные материалы подвергаются действию тепла, влаги и других факторов. В результате наноматериалы претерпевают физико-химические превращения, которые могут привести к изменению или даже потере их функциональных свойств, а в некоторых случаях стать причиной пожара или взрыва. Устойчивость наночастиц металлов к окислению зависит от состояния защитного поверхностного оксидного слоя и определяется условиями получения нанопорошков и длительностью хранения.

Нанодисперсные порошки меди находят применение в качестве металлоплакирующей добавки в моторные масла [4], для создания электропроводящих клеев [5], высокотемпературной сверхпроводящей керамики [6], в катализе и химической промышленности [7 – 9], а также в медицине [10 – 12].

Одним из методов, позволяющих получать нанопорошки (НП) меди в коммерческих масштабах, является электрический взрыв проводников (ЭВП) – неравновесный процесс, при котором материал проводника под действием импульсного электрического тока большой плотности ( $j \geq 10^6$  А/см<sup>2</sup>) нагревается до высоких темпе-

ратур ( $> 10^4$  К) и диспергируется с последующим формированием наночастиц [13, 14]. Для предотвращения разогрева и спекания после получения в среде инертных газов НП металлов пассивируют медленным контролируемым напуском воздуха в разрядную камеру, в результате чего формируется защитная оксидная оболочка. Считается, что пассивированные НП металлов относительно устойчивы к окислению при хранении [15].

Свежеприготовленные электровзрывные НП меди характеризуются широким распределением частиц по размерам в интервале от 100 до 2000 нм, площадью удельной поверхности  $\sim 5 \dots 10$  м<sup>2</sup>/г [16, 17]. Толщина поверхностного оксидного слоя достигает 15 нм, содержание металлической меди составляет 80...85 % [8, 18]. При длительном хранении НП меди медленно окисляются, при этом происходит рост толщины оксидного слоя на поверхности частиц и увеличивается степень кристалличности оксидов. Согласно данным [17] возможно полное окисление частиц мелкой фракции. В работах [17, 18] исследованы закономерности процесса окисления электровзрывных НП меди в условиях линейного нагрева в воздухе и в изотермическом режиме. В то же время изменение физико-химических свойств и фазовые превращения, происходящие в НП меди при их продолжительном хранении, изучены недостаточно. Изучение термической устойчивости нанодисперсных порошков меди к окислению и их других свойств после длительно-

го хранения в воздухе представляет интерес как для практического использования, так и в плане обеспечения безопасности нанотехнологий.

Целью работы являлось исследование фазового состава, морфологии и термической устойчивости нанодispersных порошков меди, полученных методом электрического взрыва проводников, после длительного хранения.

### Методика экспериментальных исследований

НП меди получены методом ЭВП [13, 14] в среде аргона (НП Cu(Ar)) и углекислого газа (НП Cu(CO<sub>2</sub>)). После нанопорошки подвергали пассивированию медленным напуском воздуха. Исследуемые образцы НП меди были получены в ООО «Передовые порошковые технологии» в 2004 г. и хранились в воздушной атмосфере (в условно герметичной упаковке) в течение 10 лет.

Фазовый состав порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Дисперсный состав образцов и морфологию частиц анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA, оснащенного системой энергодисперсионного элементного анализа. Площадь удельной поверхности НП определяли на БЭТ-анализаторе Sorbi методом низкотемпературной адсорбции азота. Для тестирования термической устойчивости НП использовали совмещенный термоанализатор ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600 в режиме линейного нагрева (10 °C/мин) в атмосфере воздуха в интервале температур 20...1000 °C. Запись ИК-спектров в области 4000...400 см<sup>-1</sup> проведена с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700.

### Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) свидетельствуют о наличии в составе исследуемых порошков кристаллических фаз металлической меди и оксидов меди Cu<sub>2</sub>O и CuO (рис. 1). В то же время известно, что оксидные соединения поверхностного слоя свежеполученных электровзрывных медных НП являются аморфными [16–18]. НП Cu(CO<sub>2</sub>) содержит больше оксида меди CuO, что связано с использованием углекислого газа как среды получения порошков при ЭВП и окисления частиц непосредственно в процессе их получения.

Расчет размеров областей когерентного рассеяния проводили по формуле Дебая–Шеррера без учета микронапря-

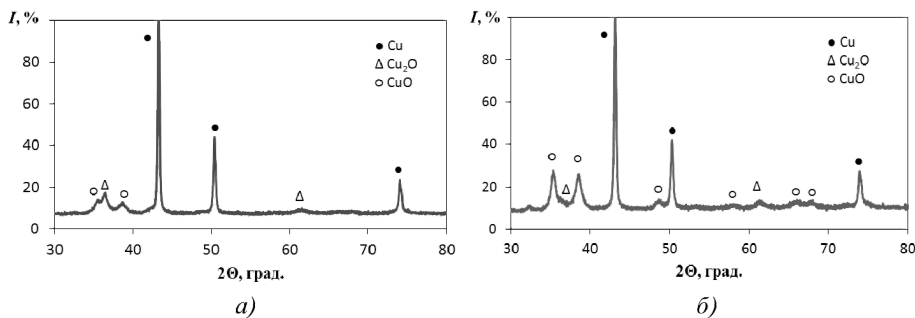


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы нанопорошков меди: а – НП Cu(Ar); б – НП Cu(CO<sub>2</sub>)

жений [19]. Расчет показал, что средний размер кристаллитов для образца НП Cu(Ar) составил 32 нм, а для образца НП Cu(CO<sub>2</sub>) – 30 нм.

Площадь удельной поверхности образцов НП Cu(Ar) и НП Cu(CO<sub>2</sub>) составила 6,72 и 5,93 м<sup>2</sup>/г соответственно, что не сильно отличается от значений для свежеполученных НП меди по данным [16, 17].

Согласно данным электронно-микроскопического исследования (рис. 2, а и б) нанопорошки меди имеют частицы с размером около 100 нм и формой, близкой к сферической, с рыхлой поверхностью. Наряду с нанодисперсной фракцией встречаются частицы с размером до 10 мкм с гладкой поверхностью (рис. 2, в, г). Как известно, полимодальное распределение частиц по размерам характерно для всех электровзрывных НП [2, 13, 14]. Можно предположить, что нанодисперсная фракция НП меди при длительном хранении полностью окислилась, что ранее было показано в работе [17].

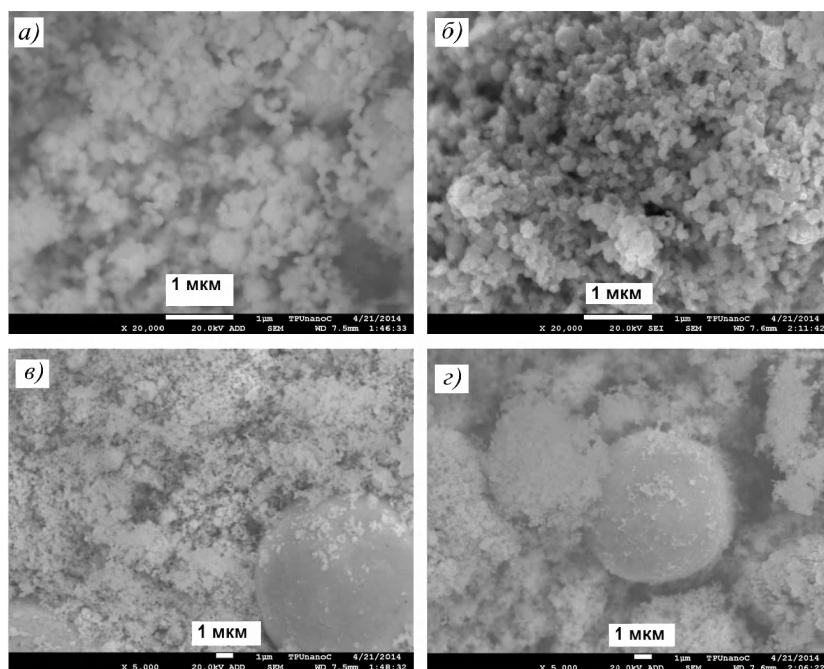


Рис. 2. Микрофотографии НП меди: а, в – НП Cu(Ar); б, г – НП Cu(CO<sub>2</sub>)

О наличии на поверхности частиц НП меди кислорода свидетельствуют и результаты энергодисперсионного анализа (рис. 3), согласно которым атомное соотношение O:Cu для образца НП Cu(Ar) составляет приблизительно 1:5. Для НП Cu(CO<sub>2</sub>) это соотношение равно 1:4, что говорит о большем количестве оксида CuO в поверхностном слое частиц этого образца. Наряду с основными элементами, в поверхностном слое наночастиц НП меди обнаружено некоторое количество углерода, что может быть связано с наличием на поверхности частиц НП меди карбонатных структур, образующихся в результате сорбции углекислого газа.

На рис. 4 представлены термограммы НП меди, полученные при неізотермическом нагреве в воздухе до 1000 °С. При нагревании в воздухе исследуемых образцов в интервале температур 20...200 °С происходит десорбция газов и паров воды с поверхности частиц

и уменьшение массы на ~0,4...0,7 мас. %. На кривой ДСК при этом наблюдается минимум, соответствующий эндотермическому процессу, при 52,6 °С для НП Cu(Ar) и 65,7 °С для НП Cu(CO<sub>2</sub>). Затем происходит резкое увеличение массы и выделение теплоты вследствие окисления компонентов порошков. Температура начала окисления изучаемых образцов составила 183 °С для НП Cu(Ar) и 234 °С для НП Cu(CO<sub>2</sub>). Окисление НП меди протекает в две стадии с максимумами на кривой ДСК для образца НП Cu(Ar) при 225 и 321 °С, и при 267 и 328 °С для НП Cu(CO<sub>2</sub>). Согласно данным [17, 18] при окислении НП меди происходит последовательное образование оксидов Cu<sub>2</sub>O и CuO. Следует отметить, что стадийность процессов окисления характерна для нанодисперсных металлов и связана с бимодальным распределением частиц по диаметру и окислением сначала более мелких частиц [2].

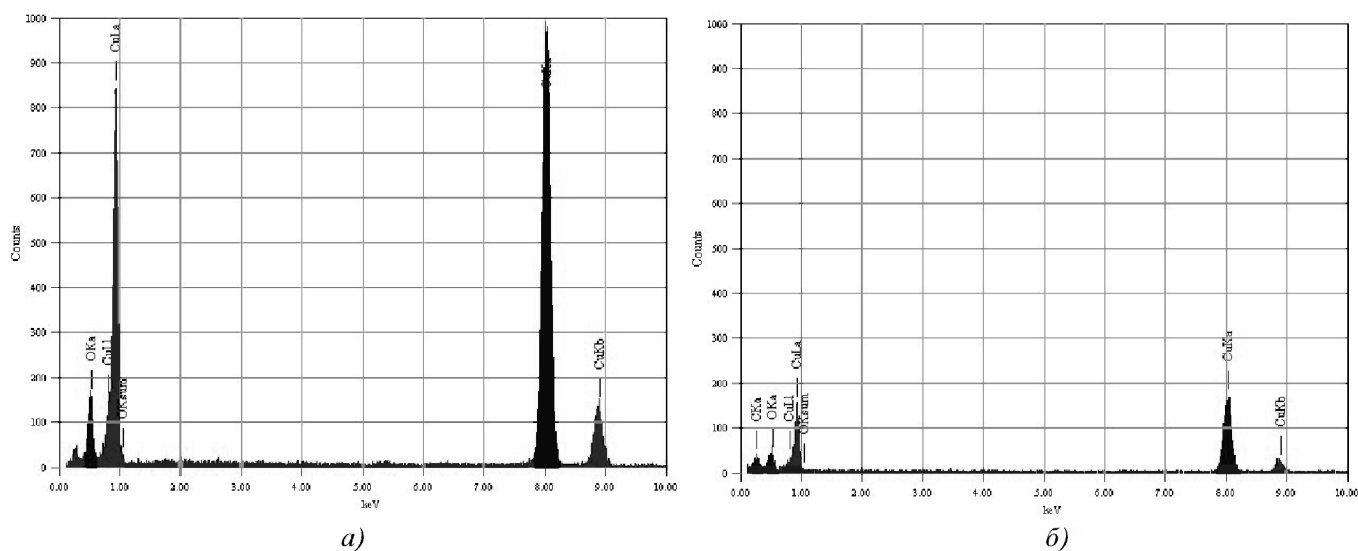


Рис. 3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр нанопорошков меди: а – НП Cu(Ar); б – НП Cu(CO<sub>2</sub>)

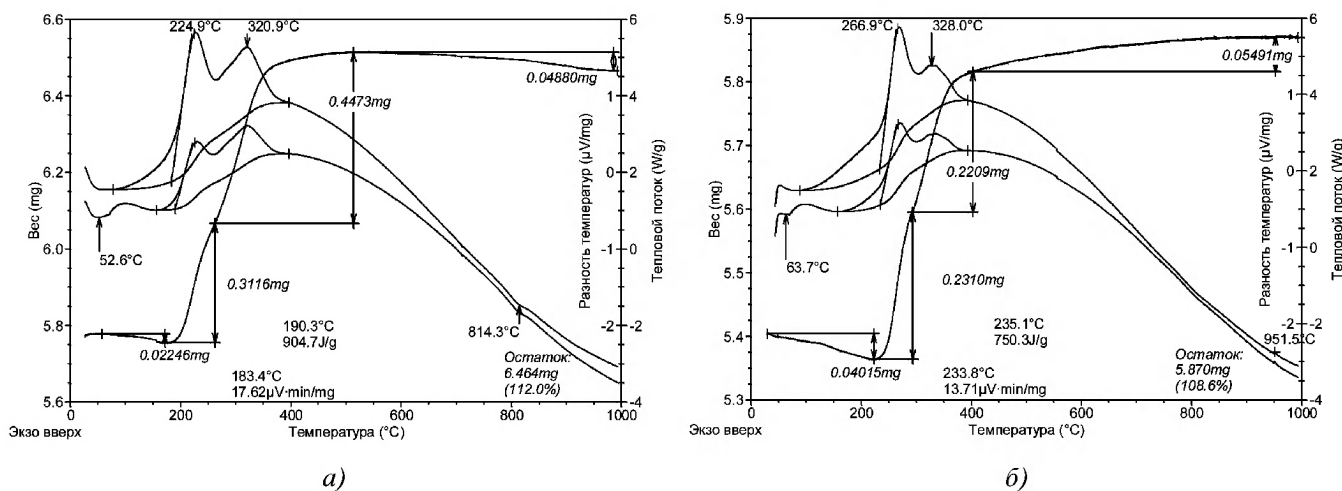


Рис. 4. Термограммы нанопорошков меди: а – НП Cu(Ar); б – НП Cu(CO<sub>2</sub>)

На первой стадии нагревания образца НП Cu(Ar) в интервале температур от 183 до 270 °С происходит окисление металлической меди до Cu<sub>2</sub>O:  $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ . Масса образца на этой стадии увеличивается на 5,4 %. Дальнейшее нагревание НП Cu(Ar) до 525 °С сопровождается окислением Cu<sub>2</sub>O до CuO по реакции  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$  и увеличением массы образца на 7,8 %. При нагревании в интервале 525...1000 °С происходит незначительное снижение массы на 0,8 %, что связано с частичным разложением CuO.

Масса образца НП Cu(CO<sub>2</sub>) при нагревании до 1000 °С увеличилась на 9,4 %. На первой стадии нагревания НП Cu(Ar) в интервале температур от 235 до 300 °С масса образца увеличивается на 4,3 %. Дальнейшее нагревание образца до ~1000 °С сопровождается увеличением массы образца на 4,1 %.

Удельные тепловые эффекты при окислении для образцов НП Cu(Ar) и Cu(CO<sub>2</sub>) составили 904,7 и 750,4 Дж/г соответственно. Большой тепловой эффект образца НП Cu(Ar) обусловлен большим содержанием металлической меди в составе порошка, о чем свидетельствуют результаты РФА.

ИК-спектроскопический метод исследования позволил изучить состояние и состав поверхностного оксидного слоя частиц НП меди. На рис. 5 показаны ИК-спектры исследуемых образцов.

ИК-спектр образца НП Cu(Ar) характеризуется наличием нескольких полос поглощения в интервале 592...430 см<sup>-1</sup>, обусловленных валентными колебаниями νCu(II)-O оксида меди CuO. Полосы поглощения с максимумами 643 и 677 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям νCu(I)-O, свидетельствующим о наличии оксида Cu<sub>2</sub>O в составе образца [20, 21]. В ИК-спектре образца НП Cu(CO<sub>2</sub>) также наблюдаются характерные для оксида меди CuO полосы поглощения в интервале 579...430 см<sup>-1</sup> и появляется полоса с максимумом 537 см<sup>-1</sup>. С присутствием оксида Cu<sub>2</sub>O в образце НП Cu(CO<sub>2</sub>) связана полоса поглощения 657 см<sup>-1</sup>.

В области 2301 см<sup>-1</sup> ИК-спектра образца НП Cu(Ar) и 2369 и 2322 см<sup>-1</sup> ИК-спектра образца НП Cu(CO<sub>2</sub>) наблюдаются полосы поглощения адсорбированных молекул CO<sub>2</sub>. В результате сорбции углекислого газа на поверхности частиц образца НП Cu(Ar) образуются карбо-

натные структуры, которые характеризуются полосами поглощения, обусловленными асимметричными валентными колебаниями ν<sub>as</sub>O-C-O при 1441 см<sup>-1</sup> и деформационными колебаниями δO-C-O при 878 и 829 см<sup>-1</sup> [22, 23]. В ИК-спектре образца НП Cu(CO<sub>2</sub>) полосы асимметричных валентных колебаний карбонат-иона ν<sub>as</sub>O-C-O проявляются при 1495 и 1466 см<sup>-1</sup>, симметричных валентных колебаний ν<sub>s</sub>O-C-O – при 1336 см<sup>-1</sup>, симметричных валентных колебаний νC-O – при 1096 см<sup>-1</sup> и деформационных колебаний δO-C-O – при 833 см<sup>-1</sup>.

Многочисленные малоинтенсивные полосы поглощения в области 3800...3000 см<sup>-1</sup> ИК-спектров изучаемых образцов обусловлены валентными колебаниями молекул воды и структурных гидроксильных групп.

### Заключение

Проведены исследования фазового состава, морфологии и термической устойчивости нанодispersных порошков меди после длительного хранения. Нанопорошки были получены методом электрического взрыва проводников в среде аргона и углекислого газа и хранились в условно герметичной упаковке 10 лет.

Установлено, что нанопорошок меди, полученный в углекислом газе, более окислен по сравнению с образцом, полученным в аргоне. В процессе хранения нанодispersная фракция частиц окисляется почти полностью.

В результате окисления термическая устойчивость порошков повышается, но при этом меняются и функциональные свойства порошков. Это следует учитывать при организации технологического процесса по применению нанопорошков меди.

*Работа выполнена с использованием оборудования научно-аналитического центра и НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета.*

### Библиографический список

1. Bouillard J., Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D. Ignition and Explosion Risk of Nanopowders // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 181. Is. 1 – 3. P. 873 – 880.
2. Амелькович Ю. А., Назаренко О. Б., Сечин А. И. Контроль термической устойчивости нанодispersных металлов // Контроль. Диагностика. 2013. № 13(174). С. 192 – 195.
3. Амелькович Ю. А., Назаренко О. Б., Сечин А. И. Влияние временного фактора хранения металлических нанопорошков на их химическую активность и скорость распространения пламени // Контроль. Диагностика. 2013. № 13(174). С. 199 – 202.
4. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Рихерт С. В. Влияние суспензии «моторное масло+смесь нанопорошков меди и никеля» на трибологические свойства пары трения «углеродистая сталь – низколегированная сталь» // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2004. Т. 307. № 3. С. 77 – 79.
5. Еремко Н. К., Пух А. Н., Образцова И. И., Сименюк Г. Ю. Композиционные материалы на основе нанопорошков меди для электроники // Нанотехника. 2006. № 2(6). С. 30 – 32.
6. Хасанов О. Л. Методы изготовления и свойства ВТСП-керамики на основе ультрадисpersных порошков // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2003. Т. 306. № 3. С. 61 – 66.
7. Федущак Т. А., Ермаков А. Е., Уймин М. А. и др. Физико-химические свойства поверхности нанопорошков меди, полученных электровзрывным и газозащитным методами // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 708 – 712.
8. Микубаева Е. В., Коботаева Н. С., Скороходова Т. С., Сироткина Е. Е. Исследование реакционной способности нанопорошков

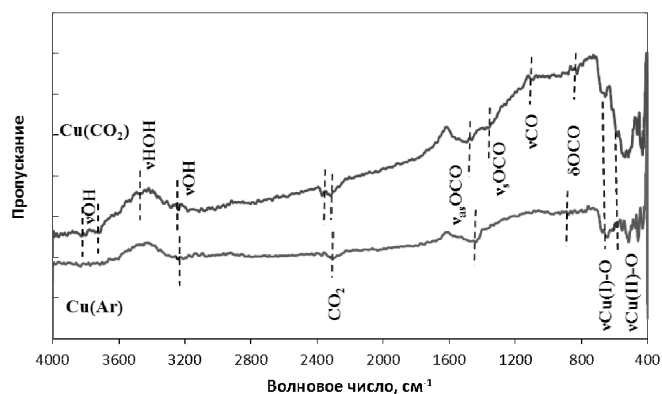


Рис. 5. ИК-спектры нанопорошков меди

меди в тестовых реакциях микрокалориметрическим методом // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2008. Т. 312. № 3. С. 67 – 71.

9. Федущак Т. А., Седой В. С., Ермаков А. Е. и др. Нанопорошки металлов как активные каталитические компоненты и сорбенты для удаления сернистых соединений из дизельных фракций нефти // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2009. Т. 7. № 1. С. 205 – 214.

10. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 10. С. 116 – 119.

11. Рахметова А. А., Алексеева Т. П., Богословская О. А. и др. Ранозаживляющие свойства наночастиц меди в зависимости от их физико-химических характеристик // Российские нанотехнологии. 2010. № 3–4. С. 102 – 107.

12. Алипов В. В., Добрейкин Е. А., Урусова А. И., Беляев П. А. Оценка эффективности антимикробного действия низкочастотного лазерного излучения, наночастиц меди и их сочетанного применения в эксперименте in vitro // Вестник экспериментальной и клинической хирургии. 2013. Т. 6. № 2. С. 222 – 226.

13. Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А. П. Ильина. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2005. 148 с.

14. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Тихонов Д. В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников. Томск: ТПУ, 2013. 223 с.

15. Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П. и др. Горение нанопорошков металлов. Томск: Дельтаплан, 2008. 382 с.

16. Коршунов А. В. Особенности дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. Т. 320. № 3. С. 9 – 16.

17. Коршунов А. В., Ильин А. П. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2008. Т. 313. № 3. С. 5 – 13.

18. Коршунов А. В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. Т. 321. № 3. С. 28 – 36.

19. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.

20. Zhang Y. C., Tang J. Y., Wang G. L., Zhang M. and Hu X. Y. Facile Synthesis of Submicron Cu<sub>2</sub>O and CuO Crystallites from a Solid Metalorganic Molecular Precursor // Journal of Crystal Growth. 2006. V. 294. Is. 2. P. 278 – 282.

21. Prakash I., Muralidharan P., Nallamuthu N., Venkateswarlu M. and Satyanarayana N. Preparation and Characterization of Nanocrystallite Size Cuprous Oxide // Materials Research Bulletin. 2007. V. 42. Is. 9. P. 1619 – 1624.

22. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

23. Харчук В. Г., Корякова О. В., Хмара Е. Ф., Уймин М. А. Спектральные проявления активных центров на поверхности наноразмерного оксида меди // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 423 – 427.

УДК 678.046.3  
DOI

Ю. А. Амелькович, О. Б. Назаренко, Т. В. Мельникова  
(Национальный исследовательский томский политехнический университет)  
E-mail: obnaz@mail.ru

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

*Снижение горючести полимерных композиционных материалов является актуальной проблемой. Одним из способов снижения горючести полимеров является введение пламягасящих добавок. Представлены результаты исследований термоокислительной деструкции эпоксидных композитов, наполненных высокодисперсным порошком борной кислоты. Содержание наполнителя в композициях составляло 1; 2,5; 5 и 10 мас. %. Изучены параметры, характеризующие термическую стабильность полимерных композитов при нагревании, с помощью термического анализа. Установлено, что введение борной кислоты в качестве наполнителя положительно влияет на термостойкость наполненных образцов. По сравнению с исходным полимером для образца с содержанием наполнителя 10 мас. % отмечено увеличение температуры 50%-ной потери массы на 40,8 °С и уменьшение потери массы при температуре 600 °С на 20,4 %. Сделан вывод о снижении количества газообразных продуктов, образующихся при нагреве полимерных образцов. Результаты работы свидетельствуют, что высокодисперсные порошки борной кислоты могут быть использованы в качестве добавок, понижающих горючесть эпоксидных композитов.*

**Ключевые слова:** полимер, композит, наполнитель, термостойкость, термоокислительная деструкция.

Yu. A. Amelkovich, O. B. Nazarenko, T. V. Melnikova  
(National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk)

## THE ESTIMATION OF INFLUENCE OF THE FILLER ON THE THERMAL STABILITY OF EPOXY COMPOSITES

*A decrease of combustibility of polymeric composite materials is an actual problem. One of the ways to reduce the combustibility of polymers is the introduction of flame retardant additives. The results of studies of thermooxidative destruction of epoxy composites filled with highly dispersed powdered boric acid are presented in this work. The filler content in the composition was 1; 2.5; 5 and 10 wt. %. Parameters characterizing the thermal stability of the polymer composites under heating were studied by a thermal analysis.*

*It was found that the introduction of boric acid as a filler has a positive effect on the thermal stability of the filled samples. An increase of the temperature on 40.8 °C at 50 % weight loss and a decrease of 20.4 % weight loss at 600 °C was observed for the sample with a filler content of 10 wt. % in comparison with the initial polymer. The conclusion was made about the reducing the amount of gaseous products generated during the heating of polymer samples. The results show that highly dispersed powders of boric acid can be used as additives which reduce the combustibility of epoxy composites.*

**Keywords:** polymer, composite, filler, heat resistance, thermooxidative destruction.

Эпоксидные полимеры находят широкое применение в строительстве, судо-, автомобиле-, авиа- и ракетостроении благодаря таким ценным свойствам, как лег-

кость отверждения, высокая адгезионная способность, высокие механические и электроизоляционные свойства, химическая стойкость [1, 2]. Среди недостатков этих