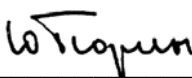


УТВЕРЖДАЮ
Декан ЕНМФ

 А.Ю. Тюрин
«15» декабря 2008 г.

О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Электрический взрыв как метод получения наноматериалов»
для студентов IV курса, обучающихся по направлению 150600
«Материаловедение и технология новых материалов»

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 620.18(076.5)
ББК 31.233:30.3я73
Н19

Назаренко О.Б.

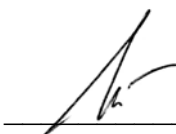
Н19 Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Электрический взрыв как метод получения наноматериалов» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 150600 «Материаловедение и технология новых материалов» / О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 87 с.

ISBN 5-98298-286-5

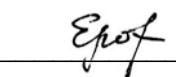
УДК 620.18(076.5)
ББК 31.233:30.3я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
общей и неорганической химии ЕНМФ
«4» октября 2007 г.

Зав. кафедрой ОНХ
доктор физико-математических наук,
профессор


А.П. Ильин

Председатель учебно-методической
комиссии


Г.В. Ерофеева

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТПУ

В.В. Козик

ISBN 5-98298-286-5

© Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., 2008
© Томский политехнический университет, 2008
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ

Известны различные способы получения НП металлов и их химических соединений, которые могут быть сведены к двум процессам: формированию малых частиц из атомов, молекул, кластеров и диспергированию массивных тел. Наиболее популярными являются метод испарения-конденсации и плазмохимический синтез. При получении НП методом испарения-конденсации возникают проблемы, связанные с поддержанием особых требований к зоне нагрева и к охлаждению. Этот метод характеризуется низкой производительностью и большими энергозатратами. Плазмохимический метод синтеза тугоплавких соединений, несмотря на высокую производительность, характеризуется также высокой энергоемкостью, многостадийностью, широкой областью распределения частиц по размерам, а также высоким содержанием примесей в порошке, обусловленным длительным контактом целевого порошка с продуктами разложения.

В последнее время интенсивно развивается электровзрывная (ЭВ) технология получения нанопорошков, базирующаяся на явлении электрического взрыва проводников (ЭВП). По своей природе ЭВП как метод получения нанопорошков сочетает в себе признаки диспергационных методов (проводник разрушается под действием электрического тока) и методов испарения-конденсации – значительная часть материала проводника в процессе электровзрыва переходит в газообразное состояние. Причем доля металла, перешедшего в пар, зависит от величины введенной в проводник энергии.

Под электрическим взрывом проводников понимается резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии при пропускании импульсного тока большой плотности ($j \geq 10^6$ А/см²), приводящее к нарушению металлической электропроводности и сопровождающееся разлетом продуктов диспергирования, генерацией ударных волн и электромагнитного излучения [1]. В процессе электровзрыва материал проводника находится в экстремально неравновесных условиях, связанных с быстрым нагревом металла проводника и последующим быстрым охлаждением продуктов диспергирования, с воздействием электрического и магнитного полей, интенсивным тепло- и массопереносом, ионизацией, диффузией, благодаря чему электровзрывные НП обладают рядом необычных свойств в сравнении с НП, полученными другими способами. Такие НП имеют сферическую форму частиц, устойчивы к окислению и спеканию при комнатной температуре, их характеризует высокая диффузионная ак-

тивность при нагревании, связанная с особыми теплофизическими свойствами НП и с необычным химизмом процессов. Кроме того, в случае ЭВП в химически активной среде продукты диспергирования проводника вступают в химическое взаимодействие со средой на определенной стадии их разлета и охлаждения.

ЭВП как метод диспергирования металлов характеризуется следующими особенностями [1–3]:

- время взрыва составляет 10^{-5} – 10^{-8} с;
- величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг;
- температура в момент взрыва может достигать значения 10^4 К и выше, давление – 10^9 Па;
- скорость разлета продуктов составляет от 1 до 5 км/с;
- одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия;
- частицы формируются как за счет конденсации паровой фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла;
- увеличение вводимой в проводник энергии приводит к возрастанию доли металла, перешедшего в парообразное состояние, но получение чисто паровой фазы считается невозможным.

Достоинством электровзрывной технологии является ее универсальность – возможность получения нанопорошков металлов, сплавов, интерметаллидов и химических соединений с неметаллами на одном и том же оборудовании. Максимальный выход порошков по алюминию составляет 50 г/ч при производстве на одной установке.

Принципиальная схема установки для производства НП методом ЭВП в газовых средах показана на рис. 1.1 [3].

Установка работает следующим образом. От высоковольтного источника питания (1) заряжается емкостной накопитель энергии (2). Механизм подачи проволоки (3) обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки (4) в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода (5) срабатывает коммутатор (6), происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки – и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе (7). Очищенный от порошка газ с помощью вентилятора (8) подается обратно в камеру. Объем камеры (9) перед работой вакуумируется, а затем заполняется требуемой газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения (10).

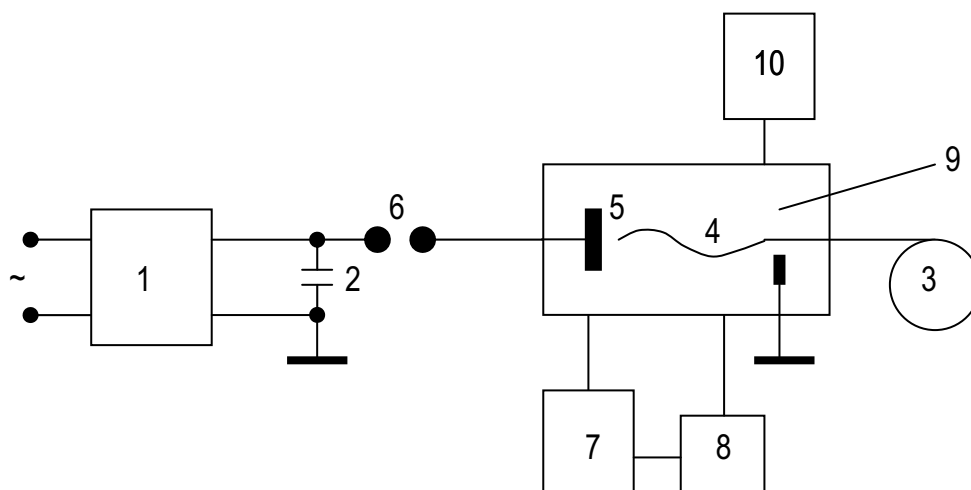


Рис. 1.1. Принципиальная схема установки для производства нанопорошков методом ЭВП:

- 1 – высоковольтный источник питания; 2 – емкостной накопитель энергии;
3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый проводник;
5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель порошка;
8 – вентилятор; 9 – рабочая камера; 10 – система газового снабжения*

В качестве газовой атмосферы при производстве порошков металлов, сплавов и интерметаллидов используются инертные газы, преимущественно аргон. Порошки, полученные в инертной среде, являются пирофорными, то есть воспламеняются при контакте с воздухом. Их пассивацию проводят медленным окислением компонентами воздуха или нанесением специального покрытия на поверхность частиц. Следует отметить, что свойства электровзрывных НП в сильной степени зависят не только от электрических параметров их получения, но и от условий пассивирования [4].

Для получения порошков соединений металлов с неметаллами (оксидов, нитридов, карбидов и др.) взрывная камера заполняется химически активным газом. Выход химических соединений регулируется в широком диапазоне концентраций, что дает возможность получать композиционные нанопорошки со сложным составом отдельных частиц.

1.1. Феноменология явления ЭВП

При всем многообразии областей применения явления ЭВП в экспериментальной физике, технике и технологиях принципиальная схема разрядного контура установок различного назначения остается практически одинаковой [2]. Основными элементами являются накопитель энергии, сильноточный импульсный коммутатор, взрываемый проводник (рис. 1.2).

Обычно в качестве накопителя энергии используют конденсаторные батареи, реже – индуктивные накопители и длинные линии. Коммутатором, обеспечивающим быструю подачу напряжения на взрываемый проводник, как правило, служит управляемое газоразрядное устройство.

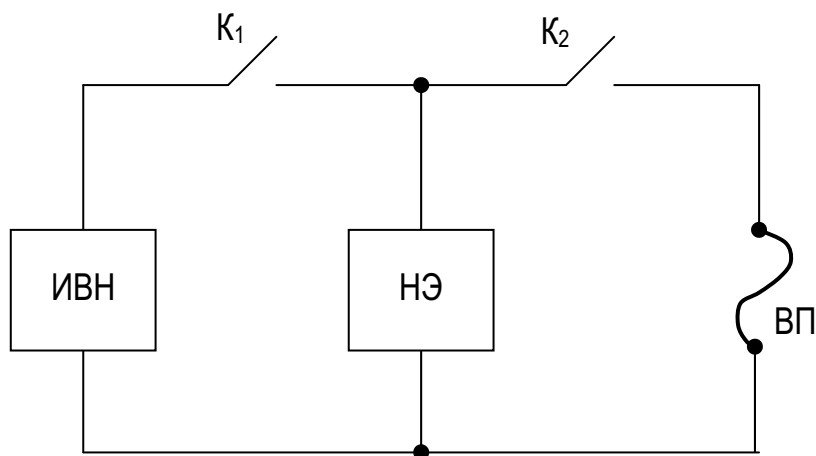


Рис. 1.2. Принципиальная схема установки для взрыва проводников:
 ИВН – источник высокого напряжения; НЭ – накопитель энергии;
 ВП – взрываемый проводник; K_1, K_2 – сильноточные коммутаторы

Основу диагностики энергетических параметров ЭВП составляют осциллографические измерения тока в электрической цепи и напряжения на взрываемых проводниках.

Зависимость тока разряда в цепи взрываемого проводника от времени принято делить на три основные стадии (рис. 1.3): 1 – первый импульс тока; 2 – пауза тока; 3 – стадия повторного разряда [2].

Процесс электровзрыва начинается в момент времени t_0 , когда с помощью коммутатора замыкается разрядная цепь и к взрываемому проводнику прикладывается напряжение. Передний фронт первого импульса тока определяется параметрами разрядной цепи, а задний фронт – процессами, происходящими в первичных продуктах ЭВП.

В пределах первого импульса тока в процессе ЭВП можно выделить две стадии, которые различаются степенью изменения плотности металла и его электропроводимости. Это начальная стадия и стадия собственно взрыва.

Начальная стадия включает в себя периоды нагрева металла в твердом состоянии, плавления и нагрева жидкого металла до начала парообразования. Изменение плотности металла на этой стадии сравнительно невелико. На стадии собственно взрыва происходит резкое и значительное расширение проводника, сопровождающееся возрастанием его омического сопротивления на несколько порядков.

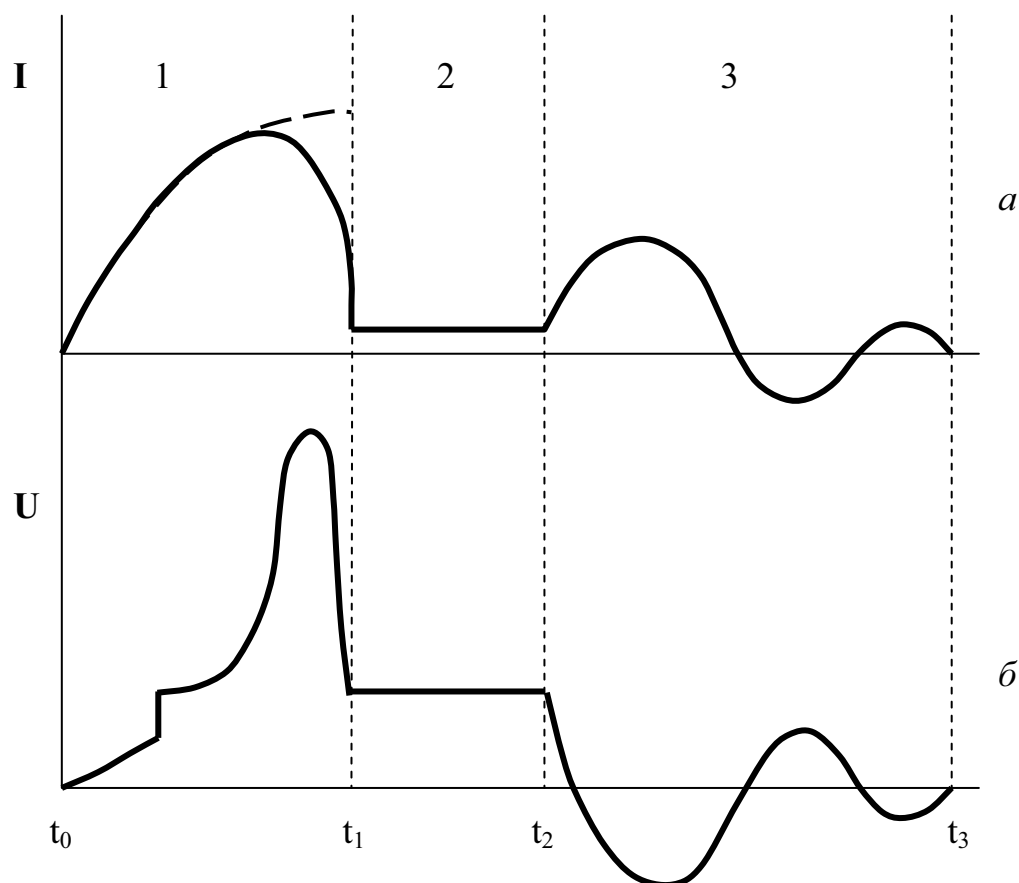


Рис. 1.3. Стилизованные осциллограммы тока (а) и напряжения (б) на взрывающемся проводнике

В результате потери металлической проводимости проводником ток в разрядном контуре резко уменьшается до малой величины. Наступает пауза тока ($t_1 - t_2$), которая длится до тех пор, пока плотность газа в расширяющемся после взрыва канале не уменьшится настолько, что окажется возможным пробой газа под действием оставшегося на конденсаторе напряжения: наступает третья стадия – разряд по газовому каналу ($t_2 - t_3$). В зависимости от условий эксперимента токовая пауза или повторный разряд могут быть слабо выражены или отсутствовать вообще.

Длительность токовой паузы увеличивается с ростом плотности среды, в которой осуществляется взрыв. Это связано с тем, что дуговой разряд возникает при условии, когда в расширяющихся продуктах взрыва становится возможной ударная ионизация, а более плотная среда оказывает и большее противодействие такому расширению. При ЭВП в вакууме токовая пауза почти полностью отсутствует из-за образования периферийных дуг, шунтирующих основной канал разряда.

Характерные осциллограммы тока разряда при взрыве проводников представлены на рис. 1.4.

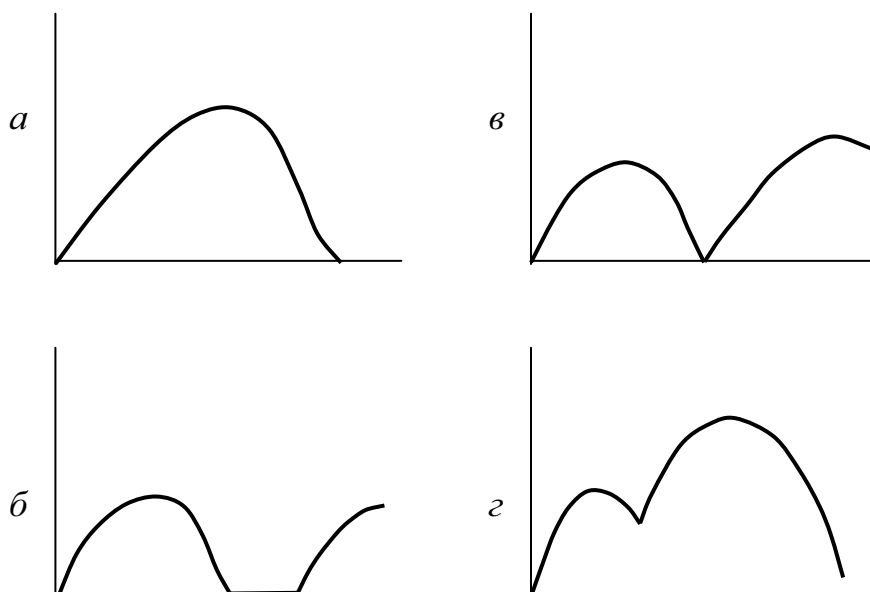


Рис. 1.4. Типичные формы изменения во времени разрядного тока при ЭВП (пояснения в тексте)

Кривая тока, изображенная на рис. 1.4, *а*, соответствует так называемому согласованному взрыву, когда проводником за первый импульс тока потребляется практически вся энергия, первоначально запасенная в конденсаторе. Обычно этот режим используется при получении нанопорошков металлов.

Токовая кривая при ЭВП с паузой тока показана на рис. 1.4, *б*. Такой режим реализуется в случае, когда только часть энергии вводится в проводник, который взрывается. Через некоторое время происходит пробой продуктов взрыва под действием остаточного напряжения. Оставшаяся часть энергии выделяется во вторичном дуговом разряде.

На рис. 1.4, *в* изображена осциллограмма тока при взрыве проводника с критической длиной, при которой пауза тока равна нулю.

Токовая кривая, изображенная на рис. 1.4, *г*, соответствует режиму ЭВП, когда тонкий проводник используется как инициатор электрического разряда: почти вся запасенная в конденсаторах энергия выделяется в канале, образованном продуктами взрыва.

1.2. Классификация режимов

Разрушение проводников большими импульсными токами характеризуется весьма сложными процессами. Неоднозначность факторов, определяющих протекание процессов, привела исследователей к необходимости классификации ЭВП. Предложено несколько вариантов классификационных схем. Наиболее широко используется классификация, позволяющая выделять виды ЭВП по скорости нагрева проводни-

ков или по скорости ввода энергии. Впервые такую классификационную схему предложили, а затем уточнили Чейс и Левин [5].

1. *Медленный взрыв* – время ввода энергии, необходимой для полного разрушения проводника, намного больше времени развития макроскопических неустойчивостей τ_m , которое определяется по формуле

$$\tau_m = \frac{r_0 (4\pi\rho)^{1/2}}{H_0 \Omega}, \quad (1.1)$$

где r_0 – начальный радиус проволоочки, ρ – плотность жидкого металла, H_0 – напряженность магнитного поля, Ω – инкремент нарастания возмущений.

Наращение омического сопротивления проводника обусловлено диспергированием металла, которое является следствием развития неустойчивостей (магнитогидродинамических, перетяжечных или обусловленных силами поверхностного натяжения). Разрушение проводника происходит неоднородно по длине. Испарение локализуется в зонах перетяжек. При этом до начала разрушения проводника испаряется относительно небольшая его часть. Большая же часть разбрызгивается в виде капель жидкого металла, которые затем могут испаряться за счет энергии, выделяющейся в дугах, возникающих между каплями. Плотность тока при медленном электровзрыве не более 10^7 А/см².

2. *Быстрый взрыв* – время ввода энергии в проводник меньше времени развития неустойчивостей. В процессе расширения продукты взрыва сохраняют цилиндрическую симметрию без изгибов и перетяжек. При этом обеспечивается однородность нагрева материала проводника при взрыве, что является одним из наиболее существенных факторов, влияющих на образование частиц в условиях ЭВП. Быстрый взрыв происходит при плотностях тока, больших 10^7 А/см². При этом введенной энергии, как правило, достаточно для полного испарения проводника.

3. *Сверхбыстрый взрыв* – скорость энерговыделения в проводнике сверху ограничивается скоростью диффузии магнитного поля в проводник, при этом существенно влияние скин-эффекта. Сверхбыстрый взрыв реализуется при условии, если время нарастания тока, протекающего по проводнику, оказывается меньше скинового времени τ_s , определяемого по формуле

$$\tau_s = \frac{\mu\mu_0}{\rho} r^2, \quad (1.2)$$

где r – радиус проводника, ρ – удельное электрическое сопротивление металла, μ – магнитная проницаемость, μ_0 – магнитная постоянная.

Сверхбыстрый взрыв происходит обычно при плотностях тока более 10^8 А/см² и преимущественно на проводниках большого диаметра. В этом режиме процесс разрушения развивается неоднородно по радиусу проводника. Взрываются последовательно только его поверхностные слои, в то время как центральные области могут оставаться относительно холодными.

Кроме того, можно выделить еще один вид разрушения проводников, не относящийся к взрыву, но зачастую имеющий место при протекании разрядного тока через проводник. Это распад проводника на капли после его плавления – случай, когда подводимой энергии недостаточно для испарения проводника.

Неоднородный нагрев, обусловленный развитием магнитогидродинамических неустойчивостей или скинированием тока, приводит к росту полидисперсности порошка. Поэтому для уменьшения среднего размера частиц и получения более узкого распределения частиц по размерам целесообразно использовать режим быстрого электрического взрыва. Однако результаты моделирования сверхбыстрого режима ЭВП позволяют сделать вывод о возможности реализации таких режимов, в которых волна фазового превращения, при котором теряется проводимость, «догоняет» фронт волны плавления, после чего происходит несколько фазовых превращений на фронте единой волны. В таком случае можно принять, что вещество из конденсированного состояния превращается сразу в плотную плазму, следовательно продукты такого взрыва будут более однородного размера.

В зависимости от плотности окружающей среды (γ) электрические взрывы проводников Н.Н. Столович предложил условно разделить на три класса [2]:

- 1) взрывы при малой плотности окружающей среды (в вакууме, $\gamma < 10^{-6}$ г/см³);
- 2) взрывы при повышенной плотности окружающей среды (в воздухе и в атмосфере других газов при различных давлениях, $10^{-4} \leq \gamma \leq 10^{-1}$ г/см³);
- 3) взрывы в конденсированных средах (в воде, других жидкостях, твердых телах, $\gamma > 0,6-0,8$ г/см³).

Помещение взрываемого проводника в более плотную окружающую среду задерживает расширение испаренного материала, затормаживает развитие ионизационных процессов, приводящих к возобновлению разряда, предотвращает появление неоднородностей [1]. Сравнительные эксперименты по взрыву проводников в воде и воздухе показали, что при взрыве в воде процесс носит быстрозатухающий характер: в течение первого полупериода тока выделяется больше энергии, чем при взрыве в воздухе. В воде взрывающийся проводник имеет более однородную

структуру, чем при эквивалентном взрыве в воздухе. Следовательно, происходит более сильное обжатие и имеются более благоприятные условия для равномерного разогрева и испарения проводника, т. е. более равномерного выделения энергии по всей длине канала разряда.

1.3. Энергетические характеристики ЭВП

При электрическом взрыве проводников потребляемая электроэнергия преобразуется в работу по нагреву материала проводника в конденсированном состоянии, плавлению, испарению металла, ионизации, образованию новых поверхностей с разрывом химических связей – распаду металла на кластеры, разлету продуктов взрыва в окружающую среду. Процесс энерговыделения можно охарактеризовать следующими характеристиками: разрядным током i , падением напряжения на взрывающемся проводнике u , его активным сопротивлением r , мощностью N , энергией W , введенной в проводник к данному моменту времени t .

На рис. 1.5 представлена принципиальная электрическая схема установки для получения нанопорошков методом ЭВП.

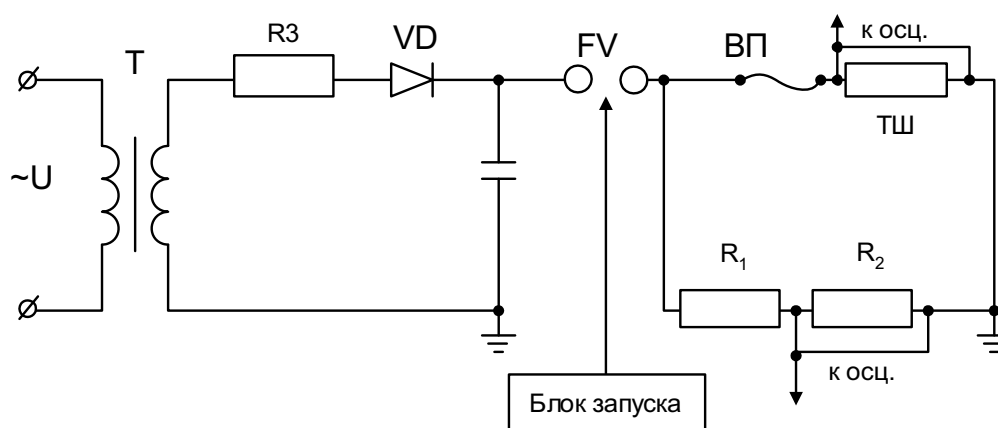


Рис. 1.5. Электрическая схема установки УДП-4Г для получения нанопорошков:
T – трансформатор, *R*₃ – зарядное сопротивление, *VD* – выпрямитель,
C – емкостной накопитель энергии, *FV* – разрядник, *ТШ* – токовый шунт,
*R*₁, *R*₂ – делитель напряжения, *ВП* – взрываемый проводник

Введенная в проводник энергия является одной из важнейших характеристик взрыва, определяющих величину и скорость изменения сопротивления, термодинамическое состояние проводника, скорость расширения продуктов взрыва, размеры образующихся частиц и др. При анализе ЭВП пользуются также такими понятиями, как объемная плотность энергии e , равная отношению величины введенной в проводник энергии к начальному объему проводника, и достигаемый перегрев или энергосодержание e/e_c – отношение объемной плотности энергии к энергии сублимации материала проводника e_c .

Определение энергетических характеристик ЭВП обычно производят из совместной обработки осциллограмм тока и напряжения. Мощность определяется по формуле

$$N(t) = U(t)I(t). \quad (1.3)$$

Существует метод расчета энергии, сопротивления и мощности по осциллограмме тока и исходным параметрам взрыва. Для RLC -контура выражение для расчета энергии W имеет следующий вид:

$$W(t) = U_0 Q(t) - \frac{Q^2(t)}{2C} - \frac{Li^2(t)}{2} - R_k \int_0^t i^2(t) dt, \quad (1.4)$$

где $Q = \int_0^t i(t) dt$ – уменьшение заряда конденсатора, определяемое графическим интегрированием осциллограммы тока; U_0 – начальное напряжение на конденсаторе; C – емкость конденсатора.

• Уменьшение заряда конденсатора в момент времени t равно площади под кривой тока:

$$Q(t) = m_i m_t S_0, \quad (1.5)$$

где m_i – масштаб тока, А/мм; m_t – масштаб времени, с/мм; S_0 – площадь под кривой тока в интервале времени, мм².

• Индуктивность L и активное сопротивление контура R_k находятся из осциллограмм тока короткого замыкания по формулам:

$$L = \frac{T^2}{4\pi^2 C [1 + (\ln \Delta / 2\pi)^2]}, \quad R_k = \frac{2L \ln \Delta}{T}, \quad (1.6)$$

где T – период затухающих колебаний контура, $\ln \Delta$ – логарифмический декремент затухания колебаний тока в контуре, Δ – отношение соседних амплитудных значений тока одной полярности.

• Выражение $\frac{Li^2(t)}{2}$ представляет собой энергию магнитного поля

контура. Если $l = l_k$ (критическая длина), то $\frac{Li^2(t)}{2} = 0$.

• Выражение $\int_0^{t_n} i^2(t) dt$ равно площади под кривой тока с координатами, равными квадрату координат под токовой осциллограммой.

$$Q^2(t) = m_i^2 m_t \hat{S}_0,$$

где \hat{S}_0 – площадь под токовой кривой с координатами, которые равны квадрату координат токовой осциллограммы в интервале времени.

- $R_K \int_0^{t_n} i^2(t_n) dt$ – это энергия, рассеиваемая на активном сопротивлении контура.

Таким образом, формула для расчета энергии W представляет собой разность между накопленной и оставшейся в конденсаторе энергией, энергией в магнитном поле контура и энергией, рассеиваемой на активном сопротивлении контура.

Объемная плотность энергии или удельное энергосодержание проводника определяется по формуле

$$e = \frac{W(t)}{lS} \quad (1.7)$$

1.4. Особенности физико-химических свойств нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва проводников

Предварительные исследования показали, что электровзрывные порошки отличаются по свойствам от нанопорошков такой же дисперсности, полученных с помощью традиционных методов. Свойства электровзрывных нанопорошков зависят от параметров ЭВП, прежде всего от величины введенной в проводник энергии, начального диаметра проводника, внешнего давления и т. д.

Формирование нанопорошков в условиях ЭВП связано с воздействием концентрированного потока энергии на вещество. Электровзрывные НП металлов представляют собой сферические частицы с гладкой поверхностью, что указывает на их образование из жидкой фазы. Высокие скорости охлаждения ($> 10^8$ К/с) приводят к стабилизации энергонасыщенных состояний.

Быстрое охлаждение расплава в процессе ЭВП приводит также к существенной и специфичной дефектности кристаллической решетки: стабилизируются состояния с пониженной рентгеновской плотностью и со статическими смещениями атомов относительно положения равновесия. Для металлов и химических соединений, имеющих полиморфные модификации, стабилизируются фазы с пониженной плотностью, как правило это высокотемпературные модификации. Например, в продуктах электровзрыва железных проводников наряду с α -Fe в значительных количествах присутствует фаза γ -Fe [6]. При электрическом взрыве вольфрамовых проводников образуются фазы α -W и β -W. Кристаллические решетки металлов, для которых полиморфизм не известен (Al, Cu), характеризуются статическими смещениями атомов относительно их положения равновесия [7]. В случае химического взаимодействия про-

дуктов диспергирования проводников с окружающей средой и при возможности образования нескольких веществ формируются также вещества с пониженной плотностью. Так, при электрическом взрыве алюминия в кислородсодержащей среде образуется преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 8]. При более точных рентгеноструктурных исследованиях обнаружилось, что искажение кристаллической решетки носит анизотропный характер, что является особенностью термодинамического состояния вещества в электровзрывных НП.

Термодинамическое состояние электровзрывных НП, несомненно, оказывает влияние на особенности их стабильности при хранении и на особенности взаимодействия с различными реагентами. НП как система *твердое тело – газ* характеризуется низкой теплопроводностью, что резко изменяет закономерности их взаимодействия в слое. В то же время спекание и химические реакции с участием НП характеризуются «критическими явлениями»: критической температурой нагрева, критической массой при горении и т. д. При превышении определенной массы навески и пороговой температуры наблюдается резкий рост скоростей химических реакций. Причиной особенностей кинетики процессов с участием НП являются релаксационные процессы с выделением запасенной энергии и саморазогрев частиц – значительное превышение температуры внутри частиц в сравнении с температурой реакционного объема.

Электровзрывные НП металлов имеют повышенную электрохимическую активность. Сдвиг их окислительно-восстановительного потенциала достигает более 0,6 эВ в область отрицательных значений, вследствие чего в химических реакциях электровзрывные НП меди реагируют как цинк, а НП алюминия успешно заменяют щелочные металлы. Формально такое состояние равносильно нагреву частиц на сотни градусов.

В отличие от НП, полученных другими методами, электровзрывные порошки более устойчивы на воздухе при обычной температуре, но при нагревании настолько активны, что реагируют практически со всеми известными веществами (пороговые явления).

Изучение фазового и химического состава, изменения характеристик электровзрывных НП при хранении на воздухе и в инертной атмосфере позволило определить природу их состояния. В период стабилизации (от нескольких суток до нескольких месяцев) по многим характеристикам НП можно отнести к нестабильным системам, а после стабилизации – к метастабильным.

К особым свойствам электровзрывных НП, как было отмечено, можно отнести их повышенное энергосодержание. Избыточная энергия полученных с помощью электрического взрыва проводников частиц нанодисперсного диапазона размеров превышает в несколько раз величину

теплоты плавления того же количества вещества в массивном состоянии и составляет величину порядка 10–60 кДж/моль [4]. На рис. 1.6 представлена дериватограмма нанодисперсного порошка меди, полученного методом ЭВП в среде аргона, наглядно иллюстрирующая выделение избыточной энергии. При нагревании НП меди первый экзоэффект (кривая ДТА), соответствующий окислению при 150–310 °С, сопровождался небольшим увеличением массы (кривые ТГ и ДТГ). При более высокой температуре (~570 °С) наблюдалось энергосодержание без изменения массы порошка. Величина экзоэффекта составила 16,7 кДж/моль. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, полярографического и рентгеноструктурного анализов, запасание избыточной энергии происходит электронной подсистемой вещества.

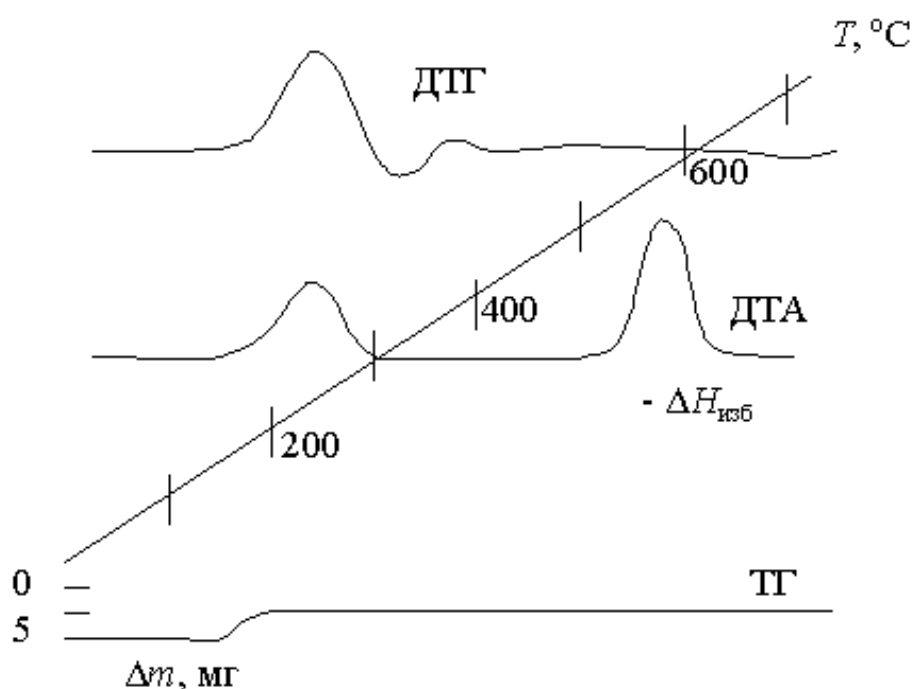


Рис. 1.6. Дериватограмма нанодисперсного порошка меди, полученного с помощью электровзрыва в аргоне (масса навески 0,1946 г; ТГ – 50 мг; ДТГ – 1/3; ДТА – 1/10; скорость нагрева – 10 град/мин; среда – азот)

Особые свойства электровзрывных нанопорошков, такие как их повышенная устойчивость при обычной температуре, пороговые явления при нагревании, каталитические свойства, можно объяснить с помощью модели энергонасыщенной частицы [4].

Энергонасыщенная структура представляет собой двойной электрический слой с положительно заряженным приповерхностным слоем. Нанопорошки металлов – это коллоидные системы с твердой дисперсной фазой и газообразной дисперсионной средой. Отличием современ-

ной теории строения двойного электрического слоя Штерна от существующих представлений коллоидной химии в предложенной модели является необратимость процесса образования двойного электрического слоя и учет химического взаимодействия с образованием очень тонкой оксидно-гидроксидной пленки.

Образование двойного электрического слоя, по теории Штерна, связано с образованием плотного монослоя (слоя Гельмгольца) и диффузного слоя (слоя Гуи) противоположных, т. е. двойной электрический слой подобен сферическому конденсатору с определенной емкостью. На частицах металлов в случае очень тонких пленок формирование двойного электрического слоя сопряжено с протеканием химических процессов. Металлы по своей природе являются восстановителями и поэтому, отдавая электроны, заряжаются положительно. Электрический ток, протекающий при электрохимической реакции окисления металла кислородом и водой (фарадеевский ток), создает дополнительный потенциал. Таким образом, общая поляризационная емкость $C_{\text{пол}}$ межфазной границы *металл – газ* равна:

$$C_{\text{пол}} = C_{\text{дс}} + C_{\text{пс}}, \quad (1.8)$$

где $C_{\text{дс}}$ – емкость двойного электрического слоя; $C_{\text{пс}}$ – псевдоемкость, обусловленная протеканием химической реакции.

Установление равновесия между частицей и окружающей средой достигается при взаимной компенсации химического потенциала окислительно-восстановительных процессов и порожденного этими химическими процессами электрического потенциала.

Формирование энергонасыщенной структуры осуществляется уже в условиях ЭВП при получении частиц, и заряд ее может быть увеличен при мягких условиях пассивирования порошков.

Состояние дисперсных систем является неравновесным, так как такое состояние характеризуется некоторым запасом энергии за счет особого положения части атомов в поверхностном слое. С уменьшением диаметра частиц увеличивается кривизна и энергия поверхности E_s . Структурное и энергетическое состояние поверхностных слоев оказывает все большее влияние на атомы в объеме, поэтому реальное состояние малых частиц – это состояние взаимного влияния поверхности и объема. Сформировавшаяся путем диспергирования или ассоциативного роста из атомов (кластеров) частица является замкнутой, стремящейся к самоуравновешиванию системой с сильно активной поверхностью. Наличие даже следов химически активных веществ приводит к окислительным процессам на ее поверхности, а контакт между металлическими частицами – к быстрому спеканию уже при низких температурах. Предельным максимальным размером, определяющим резкое повыше-

ние активности малых частиц металлов к спеканию уже при комнатной температуре, является размерная граница между НП и кластерами (30–100 нм). Очевидно, что размеры кластерных частиц недостаточны для формирования защитных оксидно-гидроксидных оболочек.

Анализ литературных источников позволяет выделить следующие преимущества электровзрывных нанопорошков:

- устойчивость электровзрывных НП к спеканию и агломерации сразу после их получения до контакта с воздухом, что объясняется наличием на их поверхности «газообразной шубы»;

- повышенная устойчивость к процессам окисления и взаимодействию со многими органическими реагентами при обычных температурах, что связано с формированием двойного электрического слоя с положительно заряженным приповерхностным слоем в процессе получения частиц при ЭВП; это позволяет получать порошки с более высоким содержанием основного компонента в сравнении с аналогичными по дисперсности НП, полученными другими методами;

- высокая активность в различных гетерогенных процессах при нагревании, что связано с запасом не только избыточной энергии поверхности, но и энергии метастабильных структур с избыточной энтальпией образования; структура нанодисперсной частицы характеризуется высокой дефектностью, зависимостью параметра решетки от условий ЭВП, наличием кристаллических структур с пониженной рентгеновской плотностью, изменением электронных состояний и др.;

- совокупность необычных свойств электровзрывных НП позволяет рекомендовать их в качестве добавок, снижающих температуру спекания и уменьшающих время взаимодействия при получении сплавов и композиционных материалов, в качестве реагентов при получении сложных органических соединений и биологически активных препаратов, в качестве модификаторов полимеров для получения функциональных материалов (электропроводных, полупроводниковых, магнитных, антифрикционных, огнестойких и т. д.).

2. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЭВП

После прохождения импульса электрического тока и разрушения проводника первичные продукты представляют собой: 30 мас. % ионов (газоподобная фаза), 30 мас. % атомов, молекул, кластеров и 40 мас. % составляют капли (перегретое жидкоподобное состояние) [1].

Состояние первичных продуктов разрушения проводника может быть описано моделью кластерной (пылевой) плазмы, то есть плазмы, в которой кластеры и капли эффективно растут или испаряются [9]. При высоких температурах малые частицы могут испускать электроны. Этот процесс соответствует термоэмиссии для макроскопической поверхности. При относительно низких температурах (ниже температуры ионизации атомов и молекул) их заряд определяется прилипанием электронов и ионов (положительных и отрицательных). В условиях электрического взрыва проводников кластерная плазма нестабильна и процессы роста и испарения в ней ведут к превращению кластеров в конденсированную макроскопическую систему.

2.1. ЭВП в химически инертных газах

Процесс формирования продуктов электрического взрыва проводников можно разделить на следующие этапы: ввод энергии, диспергирование и формирование первичных продуктов ЭВП (газоподобной фазы и жидких частиц), формирование вторичных продуктов ЭВП (доиспарение металла с поверхности жидких капель), формирование конечных продуктов ЭВП за счет конденсации газоподобной фазы на поверхность жидких капель и на зародышах (ионах).

На первом этапе разлета продуктов электрического взрыва проводников газоподобная фаза (плазма и пар) как менее плотная составляющая будет удаляться от оси проводников с более высокой скоростью по сравнению с каплями. Физически этот процесс представляет собой обтекание капли перегретой жидкости газоподобным потоком (рис. 2.1). При этом происходят следующие процессы: доиспарение металлов с поверхности капель, их остывание и остывание газоподобной фазы.

Образование капель связано с разрывом химических связей между атомами металлов и с термоэмиссией электронов, в результате чего капли получают положительный заряд, а газоподобная фаза – отрицательный. Через некоторое время капли как более инерционная составляющая продуктов взрыва догоняют и пронизывают газоподобную составляющую. За время «раздельного» существования происходят процессы

релаксации и понижения температуры обеих составляющих, так что второе обтекание каплей газоподобными продуктами происходит в условиях более низких температур. При этом формирование частиц протекает путем конденсации газоподобной фазы на поверхность жидких капель и конденсации на зародышах из газоподобной фазы (рис. 2.2). В условиях высоких скоростей охлаждения продуктов и действия электромагнитных полей происходит стабилизация зарядовых структур.

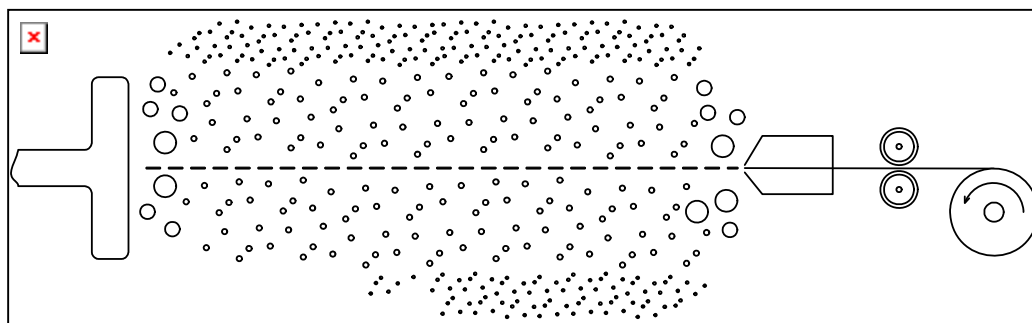


Рис. 2.1. Схема разлета продуктов электрического взрыва проводника:
1 – высоковольтный электрод; 2 – направляющая втулка; 3 – подающие ролики;
4 – катушка с проволокой; 5 – область разрушения концов проводника

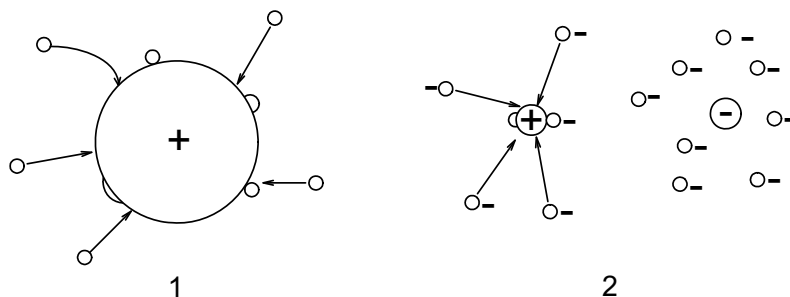


Рис. 2.2. Схема формирования частиц нанопорошков:
1 – осаждение газоподобной фазы продуктов электровзрыва из объема
на жидкоподобную частицу; 2 – осаждение газоподобной фазы на зародыш (ион)

За счет осаждения газоподобной фазы продуктов электрического взрыва из объема на жидкоподобную частицу и за счет осаждения газоподобной фазы на зародыш (ион) формируется бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 2.3). При более тщательном рассмотрении – анализе всех частиц, а не отдельных фракций, – установлено, что в продуктах ЭВП присутствуют сферические частицы большего диаметра (20–100 мкм), образование которых связано с так называемыми концевыми эффектами: взрывом концов проводников при более низкой напряженности электрического поля.

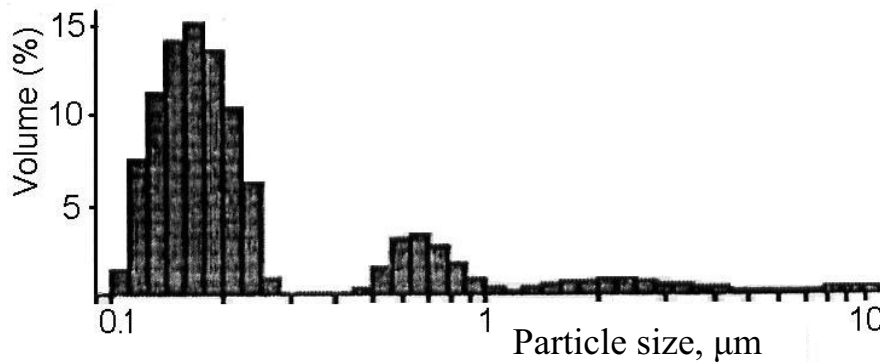


Рис. 2.3. Типичная гистограмма распределения по размерам частиц порошка, полученного электрическим взрывом проводников

Как показал численный эксперимент [10], чем больше энергии введено в проводник, тем позже наступает переохлаждение, меньше плотность пара в момент зародышеобразования и тем больше возникает центров конденсации. Конечный диаметр частиц при этом уменьшается. И наоборот, при повышении внешнего противодавления или с ростом начального диаметра проводника средний диаметр получаемых частиц будет увеличиваться.

2.2. ЭВП в химически активных средах

Диспергирование металла в процессе электрического взрыва сопровождается высокотемпературным пиролизом окружающей проводник среды. Образующиеся при этом активные атомы (углерода, азота, кислорода и т. д. в зависимости от состава среды) участвуют в образовании химических соединений металла с компонентами среды.

Процесс образования химических соединений в условиях ЭВП ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газообразной фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. Продукты диспергирования проводников вступают в химическое взаимодействие с компонентами среды на такой стадии разлета и охлаждения, когда их температура снижается до термодинамически возможной для протекания той или иной химической реакции: ~5000–4000 К. Одним из условий протекания химических реакций при ЭВП является понижение температуры продуктов, поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна, возможны только экзотермические химические процессы [3]. Действительно, пока неизвестны случаи синтеза химических соединений для эндотермических реакций при ЭВП. При температуре ниже 500 К скорости реакций малы. Следовательно, формирование химических соединений может происходить в температурном диапазоне 5000–500 К.

ЭВП является быстропротекающим и неравновесным процессом, но в диапазоне температур протекания химических реакций скорость охлаждения относительно невысока. Средняя скорость охлаждения продуктов ЭВП составляет 10^7 К/с, но в области протекания химических процессов, ниже 5000 К, не превышает 10^3 К/с. Поэтому к анализу механизма химических реакций в условиях ЭВП может быть привлечен такой термодинамический параметр, как энергия Гиббса.

Как известно, знак энергии Гиббса ΔG позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса, в том числе химической реакции. Условием принципиальной возможности процесса является $\Delta G < 0$.

Из уравнения для изменения энергии Гиббса следует, что с ростом температуры повышается роль энтропийного фактора:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.1)$$

где ΔH и ΔS – изменение энтальпии и энтропии при температуре T . Поэтому с повышением температуры преобладают процессы разложения, диссоциации.

В процессе взрыва и охлаждения продуктов диспергирования проводников происходит одновременно деструкция компонентов окружающей проводник среды и накопление активных атомов, молекул, кластеров – углерода в случае углеродсодержащих сред или кислорода – в случае кислородсодержащих сред. При достижении пороговой температуры образования определенного химического соединения ($\Delta G < 0$) происходит формирование этого соединения. При достаточном охлаждении химический процесс затухает: фактором, ограничивающим протекание процесса, является кинетический параметр – активационный барьер. Уменьшение скорости химического взаимодействия, несмотря на термодинамическую разрешенность реакций ($\Delta G < 0$) и смещение равновесия в системе *металл–окислитель* в сторону продуктов окисления, связано с нарастанием торможения диффузии окислителя через слой образовавшихся химических соединений.

Выход химических соединений при ЭВП зависит, в первую очередь, от величины введенной в проводник энергии и, соответственно, от дисперсности вторичных продуктов. При наличии химически активных компонентов в окружающей проводник среде в процессе перемешивания продуктов взрыва с ней, и температуре, соответствующей $\Delta G_T < 0$, на поверхности частиц образуются химические соединения, которые имеют более высокую температуру кипения и плавления, чем соответствующие металлы. Эти химические соединения уменьшают температурный интервал и время жидкофазного взаимодействия частиц, что по-

вышает дисперсность конечных продуктов. Использование добавок химически активных газов в аргоне или понижение давления химически активного газа дает возможность получать на поверхности частиц очень тонкие пленки оксидов, нитридов, карбидов и других соединений. Эти пленки нитридов и карбидов в ряде случаев при пассивировании добавками воздуха гидролизуются и окисляются: как бы «исчезают». Необходимо отметить, что порошки металлов, полученные в таких условиях, как правило, нестабильны и деградируют в несколько раз быстрее, чем порошки, сформировавшиеся в среде инертных газов.

3. ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ

Порошки, получаемые электрическим взрывом проводников, как правило, имеют сферическую форму частиц и являются полидисперсными системами. Диапазон размеров частиц электровзрывных нанопорошков изменяется в очень широких пределах: от $5 \cdot 10^{-9}$ до 10^{-3} м. Функция распределения частиц по размерам обычно имеет два-три максимума.

Дисперсность порошков, получаемых при ЭВП, и распределение частиц по размерам зависят практически от всех условий взрыва, среди которых можно выделить энергетические параметры – удельное энерго-содержание взрываемого проводника e/e_c (e – введенная в проводник энергия, e_c – энергия сублимации материала проводника), скорость ввода энергии или плотность мощности, энергия дуговой стадии; природа металла проводника и его геометрические размеры – длина и диаметр проводника, физико-химические свойства металла, микроструктура и субструктура проводника; свойства окружающей среды – вид газа и давление, добавки химически активных газов в инертный газ, плотность (вязкость) при взрыве в конденсированной среде; конструктивные особенности взрывной камеры.

Следует отметить, что свойства образующихся при ЭВП порошков, в том числе и дисперсность, сильно зависят не только от технологических параметров их получения, но и от условий пассивирования.

Для оценки степени дисперсности электровзрывных порошков обычно используют такие характеристики, как среднеповерхностный (\bar{a}_s), среднечисленный (\bar{a}_0) и среднемассовый диаметры частиц (\bar{a}_m), удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), функция распределения частиц по размерам.

Дисперсный состав порошков является одной из важнейших характеристик, определяющих их технические характеристики (насыпную плотность, сыпучесть, угол откоса, реакционную способность и др.), а следовательно и области применения. С повышением дисперсности НП металлов, как правило, увеличивается их активность, но при этом снижается и содержание металлов в частицах. Кроме того, получение НП с размерами меньше 30 нм нецелесообразно в связи с их нестабильностью к окислению, спеканию и агломерации. В инертных средах порошки таких размеров спекаются по диффузионному механизму, а в химически активных средах – взаимодействуют с взрывом. Поэтому актуальной является задача поиска условий получения НП, обеспечивающих высокую дисперсность и узкое распределение частиц по размерам в области 30–100 нм.

3.1. Влияние энергетических характеристик взрыва

Введенная в проводник энергия e или удельное энергосодержание взрываемого проводника e/e_c является важнейшим параметром, определяющим дисперсность НП и вид функции распределения частиц по размерам. С увеличением вводимой в проводник энергии дисперсность конечных продуктов электровзрыва повышается, а распределение по размерам сужается. Зависимость роста дисперсности при увеличении введенной в проводник энергии наблюдаются при ЭВП из всех металлов в любых средах [3, 8, 11, 12].

Яворовским Н.А. [11] исследована дисперсность порошков, образующихся при электрическом взрыве алюминиевых и медных проводников, в зависимости от условий их получения, в основном, от величины введенной в проводник энергии. Основой методики в этой работе являлось исследование зависимостей дисперсности с использованием критериев подобия. Установлено, что основным параметром, определяющим дисперсность порошка, является энергосодержание взрывающегося проводника или отношение удельной введенной в проводник энергии e к энергии сублимации металла проводника e_c . Дисперсный состав порошков при ЭВП формируется за счет двух процессов: *диспергирования-охлаждения* жидкого металла и *испарения-конденсации* из паровой фазы. При малых удельных энергиях, равных $(0,3-0,7)e_c$, происходит диспергирование в основном жидкого проводника за счет развития разного рода неоднородностей при ЭВП. Частицы, образующиеся в этих режимах, имеют диаметр $10^{-3}-10^{-5}$ м. Нанодисперсная фракция при этом образуется в малом количестве. При удельных энергиях $(1-1,7)e_c$ формирование дисперсного состава происходит по обоим механизмам. При введенной в проводник энергии $e > 2e_c$ дисперсность по-

рошка определяется, в основном, механизмом конденсационного образования частиц, а диаметр частиц составляет 10^{-6} – 10^{-7} м. Для зависимости среднечислового диаметра частиц \bar{a}_0 от e/e_c предложены эмпирические формулы [11]:

$$\bar{a}_0 = 0,3 \cdot 10^{-6} (e/e_c)^{-3} \text{ м, при } e/e_c = (0,7-2,1); \quad (3.1)$$

$$\bar{a}_0 = 0,5 \cdot 10^{-6} (e/e_c)^{-0,5} \text{ м, при } e/e_c > 2e_c. \quad (3.2)$$

При изменении величины введенной в проводник энергии изменяется не только характерный размер частиц, но меняется и вид функции распределения. Распределение частиц по размерам является двухмодальным (рис. 3.1). При малых введенных энергиях максимум распределения лежит в области 10^{-4} – 10^{-5} м. С увеличением e/e_c до 1,5 и выше максимум, соответствующий крупным частицам, сдвигается в область 10^{-6} – 10^{-7} м, одновременно уменьшаясь по амплитуде, а на кривой распределения появляется второй максимум в области 10^{-7} – 10^{-8} м, соответствующий образованию частиц за счет конденсации из паровой фазы. Кривые распределения частиц по размерам имеют положительную асимметрию, что объясняется неоднородностью взрыва. С увеличением скорости ввода энергии асимметрия кривых уменьшается, распределение асимптотически стремится к нормально-логарифмическому.

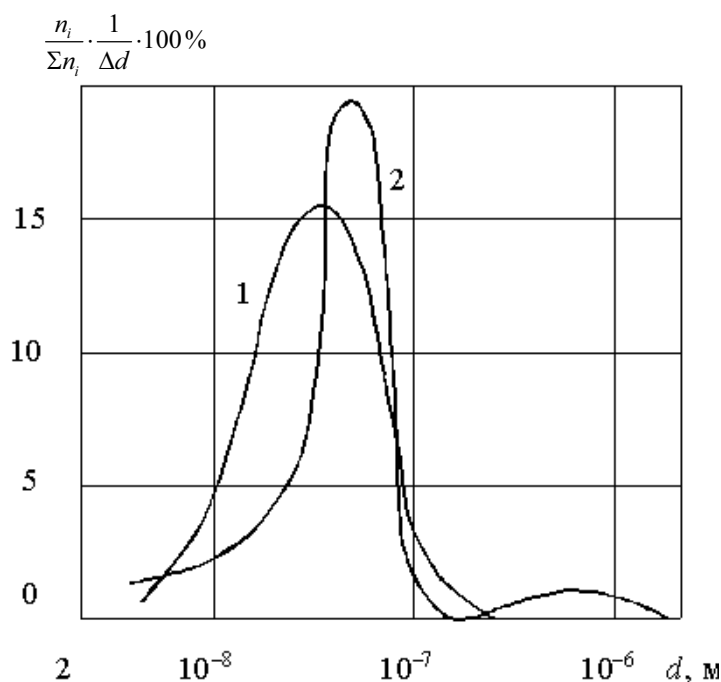


Рис. 3.1. Распределение по размерам частиц порошков, полученных электрическим взрывом алюминиевых проводников в аргоне:
1 – $e/e_c = 1,5$; 2 – $e/e_c = 0,7$

Необходимо отметить, что приведенные кривые распределения относятся к мелкой фракции порошка, а не ко всем продуктам взрыва, поскольку при построении кривых распределения использовался метод просвечивающей электронной микроскопии, а отбор суспензии для фотографирования осуществлялся после частичной седиментации.

При более тщательном рассмотрении – анализе всех частиц, образующихся при взрыве, а не отдельных фракций, установлено, что конечные продукты ЭВП имеют, как правило, трехмодальное распределение частиц по размерам, обусловленное сосуществованием первичных продуктов взрыва в различных состояниях [13]. На рис. 3.2 представлены кривые распределения частиц по диаметру, полученных при электрическом взрыве проводника из сплава Cu-Ni с содержанием никеля 23 мас. %. Диаметр проводника – 0,3 мм, длина – 70 мм. Давление аргона в разрядной камере установки составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па. Взрыв проводился при значении введенной в проводник энергии $e/e_c = 1,2$.

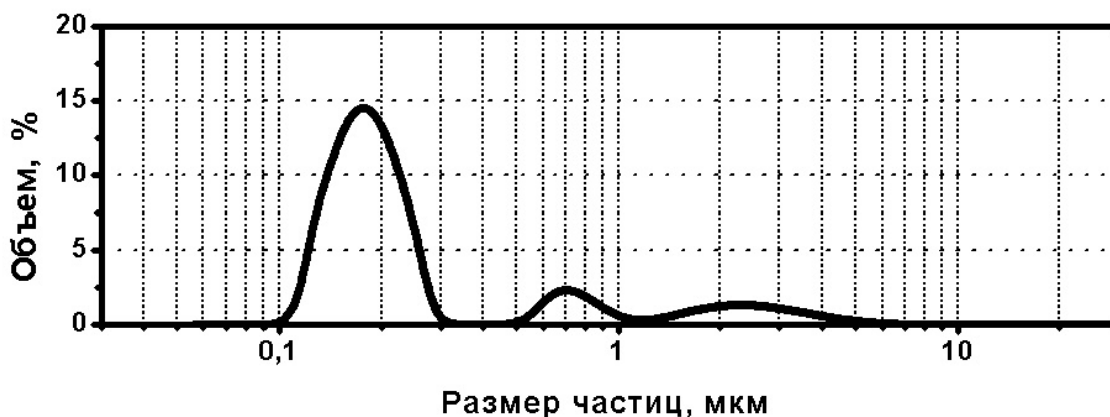


Рис. 3.2. Распределение по диаметру частиц порошка, полученного при электрическом взрыве проводника из сплава Cu-Ni (23 %)

Наиболее мелкая фракция ($< 0,3$ мкм) формируется за счет конденсации из газоподобной фазы, средняя фракция (0,5–1 мкм) – путем слияния частиц жидкоподобной фазы и наиболее крупная (1–6 мкм) – за счет распада на капли приэлектродных частей проводника, связанным с концевыми эффектами: взрывом концов проводников при более низкой напряженности электрического поля. Аналогичные кривые распределения частиц порошков получают при ЭВП из разных металлов при существенно отличающихся исходных условиях – по введенной энергии, давлению, составу газа.

Корреляционный анализ экспериментальных данных показал, что введенная в проводник энергия является наиболее значимым параметром регулирования дисперсности порошков. Коэффициент корреляции составляет 0,7–0,95. С увеличением вводимой энергии от $0,8e_c$ до $(1,6–1,8)e_c$

дисперсность конечных продуктов ЭВП растет быстро (рис. 3.3). При дальнейшем увеличении энергии рост дисперсности замедляется, а процесс уменьшения размеров частиц за счет дополнительного ввода энергии становится неэффективным.

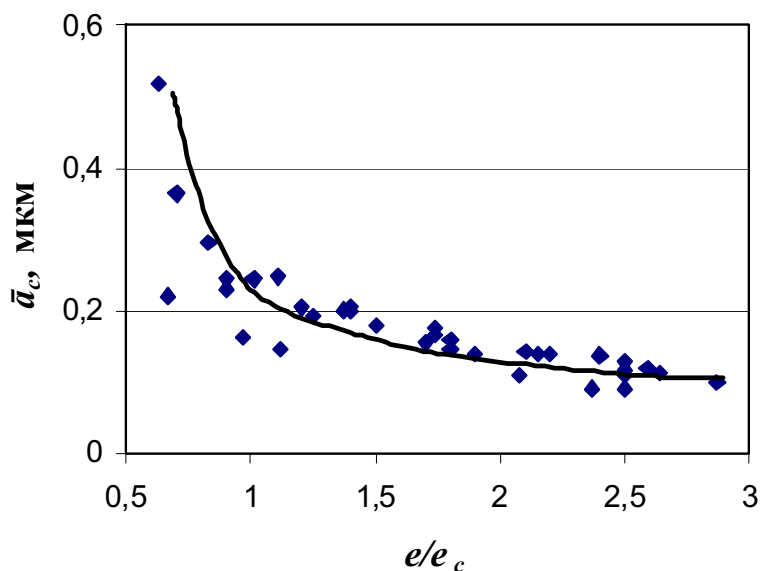


Рис. 3.3. Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц алюминия и меди от введенной в проводник энергии (по данным [8, 12])

К росту дисперсности может привести повышение скорости ввода энергии или плотности мощности энергии. Влияние скорости ввода энергии в проводник на процессы формирования частиц в работе [11] не учитывалось, хотя отмечалось, что изменение данного параметра может привести к изменению условий расширения продуктов взрыва.

Увеличение скорости ввода энергии в проводник существенно снижает шунтирующее действие периферических дуг. Как известно [1], при пониженных давлениях электрическая прочность окружающего газа уменьшается, что ведет к образованию шунтирующего дугового разряда, ограничивающего введение в проводник энергии. Теоретическое рассмотрение вопроса об эффективности электрического взрыва в вакууме в зависимости от параметров и физических характеристик взрывающегося образца показало, что с целью однородного фазового перехода *жидкость-пар* необходимо сокращение времени ввода энергии в образец.

Согласно экспериментальным данным дисперсность конечных продуктов электрического взрыва медных проводников на воздухе при одинаковой введенной энергии ($e/e_c = 1,5$) возрастает с повышением плотности мощности. Среднеповерхностный диаметр частиц с ростом скорости ввода энергии асимптотически приближается к диаметру областей когерентного рассеяния в частице. Это может означать, что с по-

вышением скорости ввода энергии проводник распадается на первичные кластеры приблизительно одинакового размера, причем с увеличением степени неравновесности взаимодействия потока электроэнергии с проводником однородность кластеров по размерам возрастает, а их размеры уменьшаются, но более медленно. Формирование конечных продуктов ЭВП сопровождается коалесценцией, спеканием первичных кластеров, агрегированием частиц.

Имеющиеся данные о влиянии дуговой стадии на дисперсность конечных продуктов ЭВП носят противоречивый характер [3, 7, 12]. В связи с тем, что некоторые исследователи не обращали внимания на ее наличие и не разделяли взрывы с дугой и без дуги, попытки найти зависимость размеров частиц от запасенной энергии приводили к существенным расхождениям в результатах и ошибочным выводам.

В работе [8] было показано, что дуговой разряд затягивает во времени процесс коагуляции первичных продуктов взрыва алюминиевых и медных проводников в процессе их разлета и охлаждения и приводит к снижению дисперсности металлических порошков. При исследовании зависимости физико-химических свойств НП металлов с низкой электропроводностью (железа и вольфрама) от условий взрыва проводников в работе [6] сделан вывод, что энергию дуговой стадии при взрыве вольфрамовых проводников можно использовать для получения более мелких порошков, так как в отличие от металлов, отключающих ток в контуре при взрыве (алюминий и медь), для которых дуговой разряд протекает локализованно, в случае вольфрамового проводника дуговой разряд охватывает весь его объем.

Для проверки влияния дуговой стадии на дисперсность электровзрывных порошков тугоплавких металлов были проведены исследования дисперсного состава продуктов электровзрыва вольфрамовых и молибденовых проводников в атмосфере аргона при давлении газа $1,5 \cdot 10^5$ Па [13].

Зависимости площади удельной поверхности порошков от введенной в проводник энергии и от энергии дуговой стадии разряда показаны на рис. 3.4 и 3.5. Видно, что к увеличению дисперсности приводит как повышение введенной в проводник энергии, так и повышение энергии дуговой стадии. Наибольшей дисперсностью обладают образцы, полученные при значениях энергии дуговой стадии более чем $1,0e_c$, а также образец, полученный при максимальном в данной серии экспериментов значении введенной в проводник энергии $e/e_c = 0,9$.

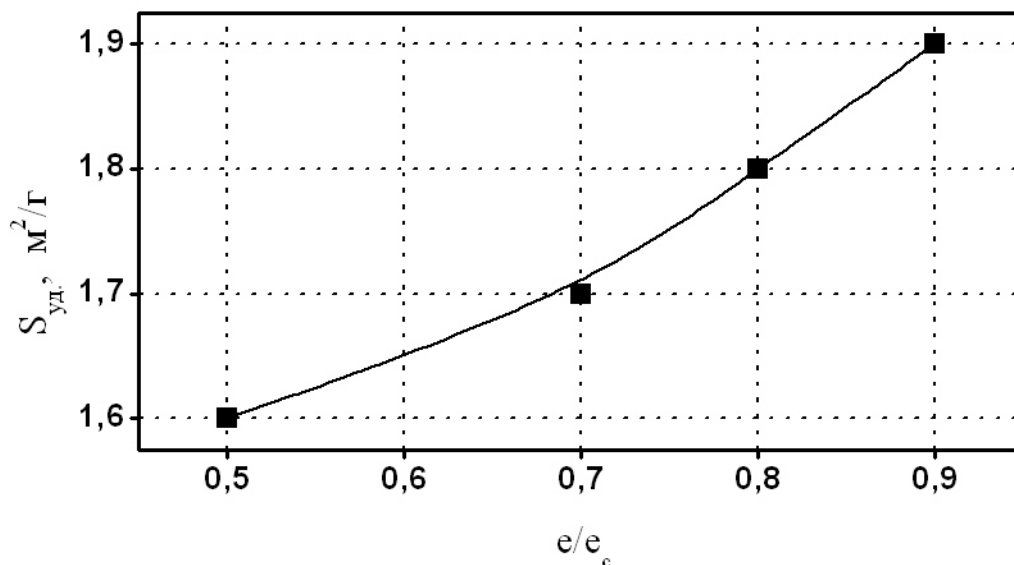


Рис. 3.4. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных порошков вольфрама от энергии, введенной в проводник

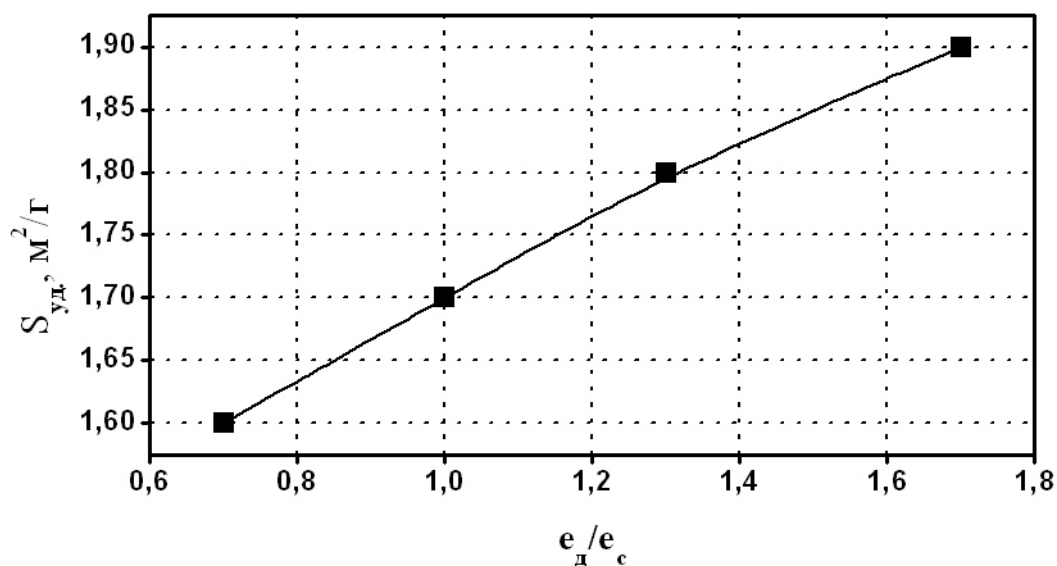


Рис. 3.5. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных порошков вольфрама от энергии дуговой стадии

По данным электронно-микроскопических исследований, частицы порошков вольфрама имеют сферическую форму и гладкую поверхность (рис. 3.6). Наряду с частицами микронной фракции в порошках имеется фракция частиц, диаметр которых менее 100 нм. Мелкие частицы покрывают поверхность частиц микронных диаметров и образуют отдельные агломераты. Необходимо отметить, что все частицы представляют собой сферы. Это указывает на прохождение их через жидкофазное состояние и на действие сил поверхностного натяжения.

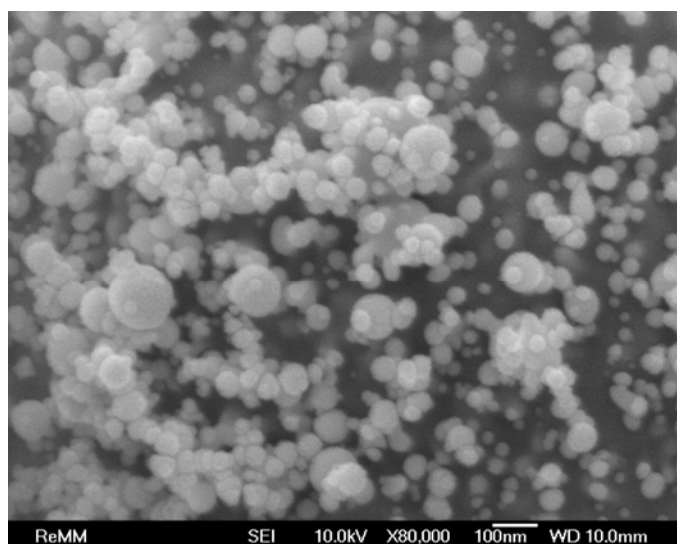


Рис. 3.6. Микрофотография частиц нанопорошка вольфрама

Согласно графикам распределения частиц по размерам (рис. 3.7), полученные порошки имеют двух- или трехмодальное распределение по размерам. Для образца, полученного при $e/e_c = 0,8$ и $e_d/e_c = 1,3$, диаметр частиц, соответствующий первому максимуму на кривой распределения, равен 0,7 мкм, а средний диаметр частиц – 2,4 мкм. С ростом энергии, введенной в проводник, число частиц, относящихся к первому максимуму на кривой распределения, увеличивается. Вероятно, что в процессе разлета продуктов диспергирования проводника образуются агломераты, наличие которых вносит погрешность в определение размера частиц порошка, так как электронно-микроскопические исследования (рис. 3.6) указывают на наличие частиц нанодисперсного диапазона.

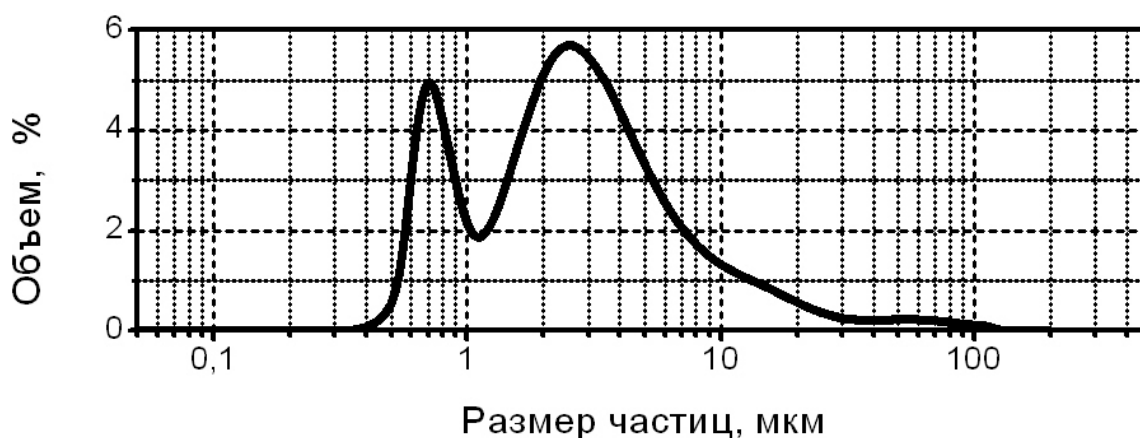


Рис. 3.7. Распределение по размерам частиц порошка вольфрама, полученного при ЭВП в аргоне ($e/e_c = 0,8$; $e_d/e_c = 1,3$)

На рис. 3.8 показана зависимость площади удельной поверхности порошков молибдена от энергии дуговой стадии разряда. С повышением энергии дуговой стадии более чем $1,0 e_c$ наблюдается увеличение дисперсности порошков.

Полученные порошки молибдена имеют трехмодальное распределение по размерам (рис. 3.9), характерное для всех электровзрывных порошков.

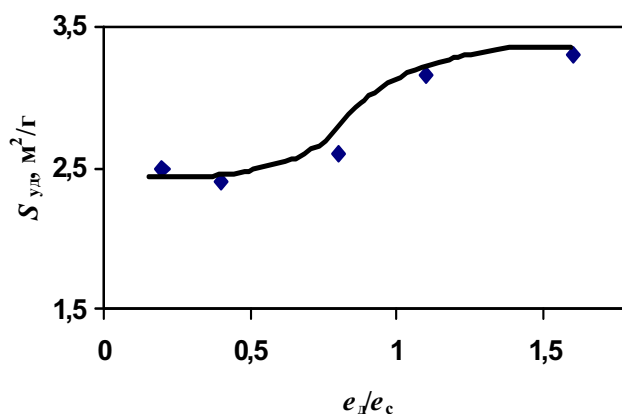


Рис. 3.8. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных порошков молибдена от энергии дуговой стадии

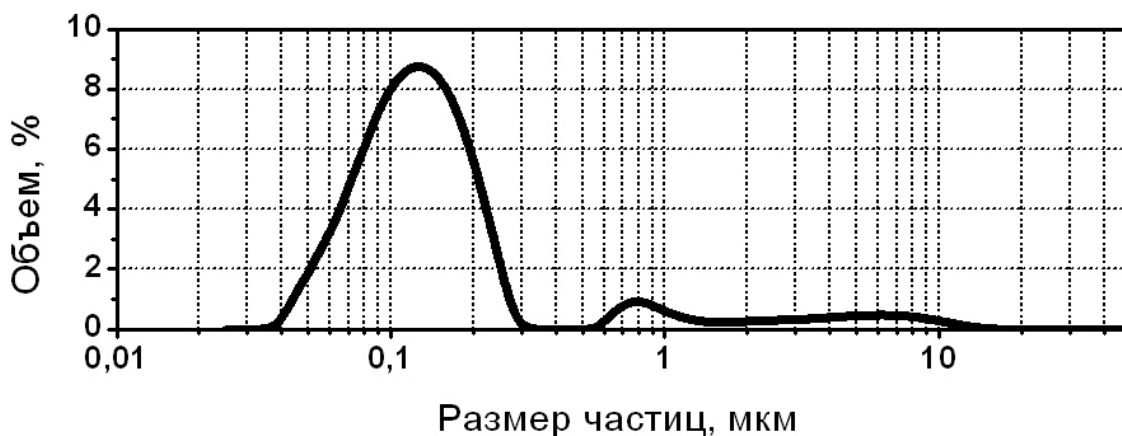


Рис. 3.9. Распределение по размерам частиц порошка молибдена, полученного при ЭВП в аргоне ($e/e_c = 0,9$; $e_d/e_c = 0,2$)

Таким образом, при электрическом взрыве проводников из тугоплавких металлов энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда, является параметром, за счет которого можно регулировать дисперсность порошков.

3.2. Роль давления и природы газа-среды

Давление окружающей среды оказывает влияние на процесс разлета продуктов диспергирования проводника – на скорость разлета, температуру, скорость охлаждения во времени и пространстве. ЭВП при повышенных давлениях газов, а также ЭВП в конденсированных средах увеличивает вероятность коагуляции частиц и приводит к их укрупнению. В работе [14] было исследовано образование порошков при электрическом взрыве в газе при повышенном давлении (10^5 – $6 \cdot 10^7$ Па). С увеличением давления инертного газа среднечисленный диаметр частиц растет, а распределение частиц по размерам становится шире.

Анализ экспериментальных данных [8] по электрическому взрыву медных проводников одинакового диаметра в аргоне при различном давлении показал, что с ростом удельного энергосодержания влияние давления на дисперсность порошков увеличивается, а при $e/e_c \sim 0,7$ – $0,8$ диаметр частиц практически не зависит от давления (рис. 3.10).

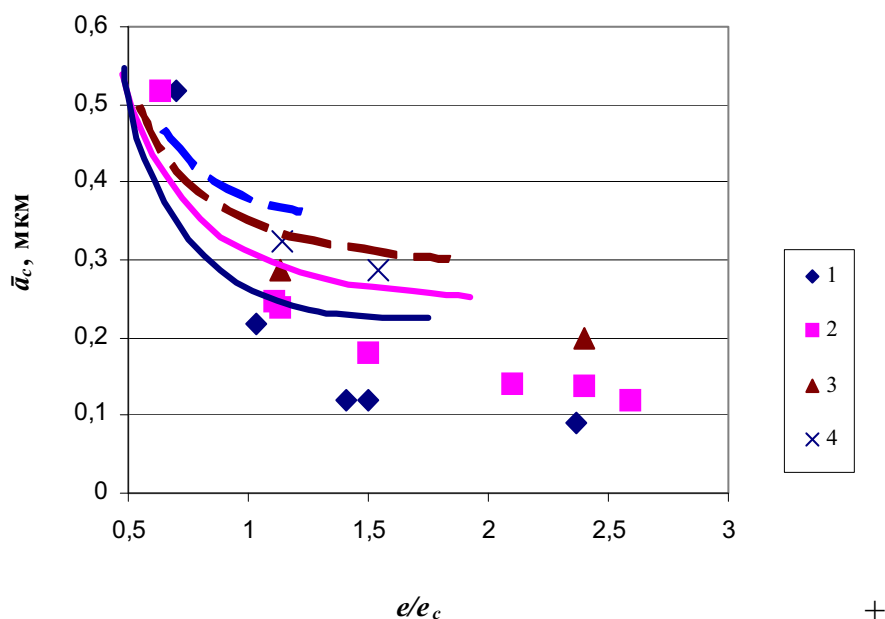


Рис. 3.10. Зависимость среднечисленного диаметра частиц, полученных электрическим взрывом медного проводника диаметром 0,43 мм, от введенной в проводник энергии при давлении во взрывной камере: 1 – $1 \cdot 10^5$ Па; 2 – $5 \cdot 10^5$ Па; 3 – $10 \cdot 10^5$ Па; 4 – $15 \cdot 10^5$ Па (по данным [8])

Дисперсность частиц нанопорошков химических соединений, получаемых электровзрывом проводников в химически активных средах, зависит от давления меньше, чем для НП металлов, получаемых при сравнимых условиях электровзрыва в инертных газах. Образование слоя тугоплавкого соединения на поверхности частиц приводит к прекраще-

нию процесса коагуляции. Тем не менее, в общем, зависимость размеров частиц от давления окружающей среды сохраняется. Например, при ЭВ алюминиевых проводников в кислородсодержащей среде среднеповерхностный диаметр частиц оксида алюминия быстро растет с увеличением давления газа (рис. 3.11) [8]. При наличии слоя жидкого оксида алюминия на поверхности микрочастиц они коагулируют с образованием крупных частиц по механизму, аналогичному механизму образования частиц металлов.

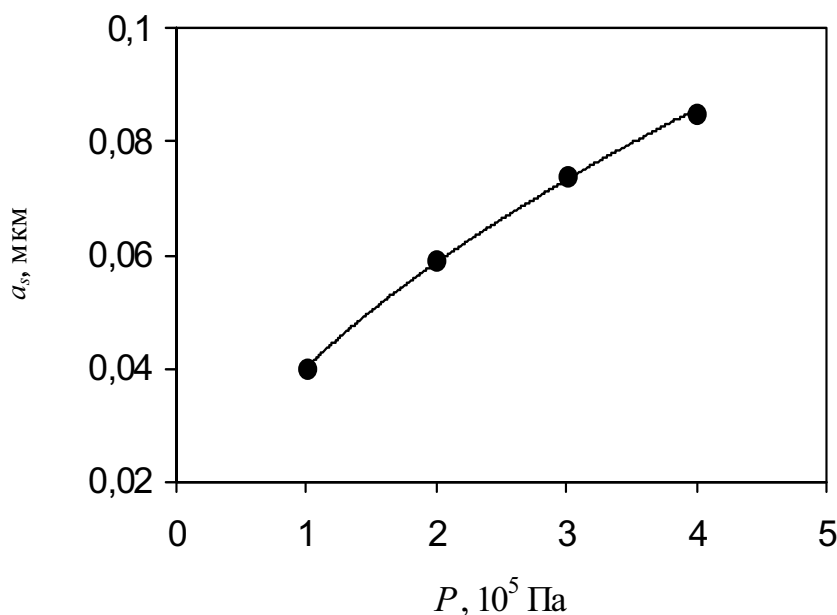


Рис. 3.11. Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц оксида алюминия, полученных с помощью ЭВП, от давления ($d = 0,31 \cdot 10^{-3}$ м; содержание кислорода в аргоне – 12 об. %)

Возможность увеличения дисперсности порошка оксида алюминия путем электровзрыва алюминиевых проводников над поверхностью воды в атмосфере инертного газа с последующим взаимодействием горячих частиц НП алюминия с водой рассмотрена в работе [13].

Сравнение порошков, полученных с помощью ЭВП над поверхностью воды в атмосфере аргона и в объеме воды, при введении в проводник примерно одинаковой по величине энергии, показало, что ЭВП над водой приводит к более низкому содержанию остаточного алюминия и лучшему сохранению сферической формы частиц. Максимум кривой распределения частиц при этом смещается в область нанодисперсного диапазона (рис. 3.12).

Образующиеся при электровзрыве над водой частицы алюминия попадают в воду, не успевая коагулировать. С водой фактически взаимодействуют отдельные частицы порошка с образованием высокодис-

персного оксида алюминия и газообразного водорода. В этом случае образуется существенно меньше агломератов частиц, которые ухудшают качество нанопорошков, и повышается число частиц нанодисперсного размерного диапазона (100–10 нм).

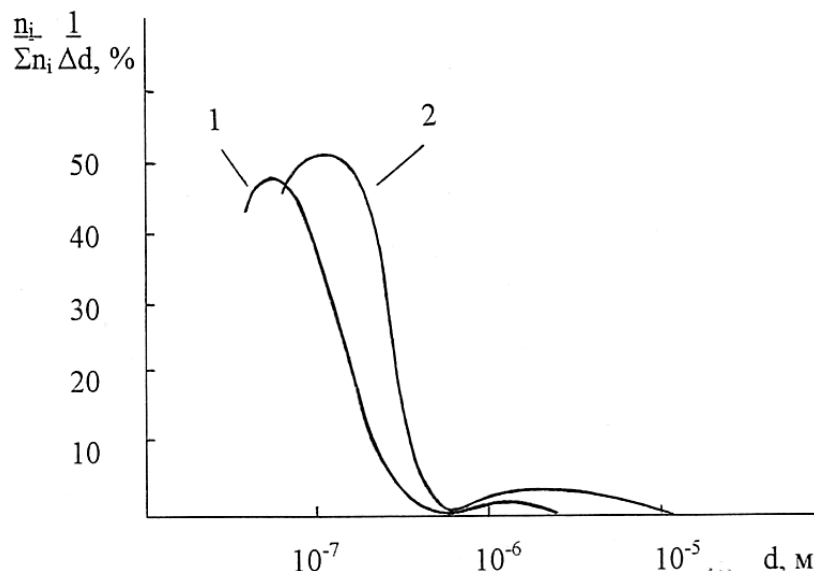


Рис. 3.12. Кривые распределения частиц по размеру:
1 – ЭВП над водой; 2 – ЭВП в воде

ЭВП в газах при пониженных давлениях приводит к уменьшению размеров образующихся частиц. Азот при пониженном давлении обладает более высокой электрической прочностью, чем аргон или ксенон. Согласно данным [15], при электровзрыве алюминиевых и медных проводников в азоте были получены высокодисперсные порошки алюминия и меди с удельной площадью поверхности $S_{уд} = 50–60 \text{ м}^2/\text{г}$. По мнению автора [15], молекулярный азот при пониженном давлении химически инертен: нитриды в порошках не были обнаружены ни химическими, ни рентгеновскими методами анализов. Но в этих работах нет убедительных доказательств уменьшения размеров частиц за счет понижения давления, а не за счет химической активности азота, образующего неустойчивые тугоплавкие соединения, уменьшающие коагуляцию частиц при разлете. Азот образует даже с медью нестойкое химическое соединение зеленого цвета, которое уменьшает скорость коалесценции и спекания частиц при их разлете после взрыва. При пассивировании добавками воздуха нитриды гидролизуются и окисляются, как бы «исчезают», поэтому они не были обнаружены.

Данные о влиянии пониженного давления газовой среды на дисперсность образующихся при ЭВП порошков имеются в работах японских ученых [16]. Так, среднеповерхностный диаметр частиц оксида

алюминия, полученных электровзрывом алюминиевых проводников в атмосфере кислорода, при повышении давления кислорода от 100 до 400 тор увеличился с 29 до 40 нм.

Свойства порошков также существенно зависят от природы инертного газа, окружающего проводник при электровзрыве. При получении нанопорошков металлов водород как среда получения НП является наиболее предпочтительным газом благодаря своей высокой теплопроводности, что обеспечивает более эффективное охлаждение установки. Водород как восстановитель обладает также защитными для порошков металлов свойствами. Результаты исследований свойств электровзрывных порошков алюминия, выполненные в рамках работы [7], позволили сделать следующие выводы. В отличие от благородных газов (аргона, ксенона), при одинаковой дисперсности образцов нанопорошки алюминия, полученные в водороде, содержат на 2–5 мас. % больше металлического алюминия. Полученные в водороде образцы более устойчивы и при их последующем хранении на воздухе. В то же время, с точки зрения безопасности, предпочтительнее использование аргона.

Установлено [6], что дисперсность вольфрамовых порошков, кроме энергосодержания взрывааемых проводников, в сильной степени зависит от свойств газовой среды. Нанодисперсные порошки металлического вольфрама можно получать в электроотрицательных газах, поэтому наиболее предпочтительной средой является водород.

3.3. Влияние добавок химически реагирующих газов на формирование нанопорошков металлов

Введение небольшого количества химически активного газа в инертную атмосферу позволяет застабилизировать размер частиц и получать порошки большей дисперсности при контролируемом содержании химических соединений. Частицы металлов формируются в результате коагуляции первичных продуктов (кластерных агрегатов), образующихся на начальных стадиях процесса. При этом образование слоя тугоплавкого химического соединения на поверхности частиц уменьшает вероятность их коагуляции при более высокой температуре.

При пониженном давлении добавление к азоту небольшого количества кислорода (5 об. %) привело к существенному повышению дисперсности порошка – до $150 \text{ м}^2/\text{г}$ [15], что соответствует среднеповерхностному диаметру частиц: $\bar{a}_s = 15 \text{ нм}$, при этом содержание оксида алюминия в продуктах взрыва составило ~25 % (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Влияние плотности и состава газа на дисперсность порошков, полученных электрическим взрывом алюминиевых проводников

№ п/п	Газ	Давление, мм рт. ст.	e/e_c	$S, \text{ м}^2/\text{Г}$	Состав порошка
1	N_2	150	0,6	60	Al
2	N_2	350	0,6	55	Al
3	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	150	0,6	135	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$
4	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	350	0,6	150	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

Очевидно, что при получении порошков металлов высокой дисперсности интерес могут представлять небольшие (порядка одного процента и менее) добавки химически активного газа в рабочий газ [3, 13].

Влияние малых добавок активной среды в инертный газ исследовано на примере электровзрыва медных проводников. Электрический взрыв медных проводников проводился в среде аргона с добавлением воздуха (0,5 об. %, 1 об. %, 2 об. %) при энергосодержании $e/e_c \sim 1,8$.

По данным рентгенофазового анализа, в случае добавки кислорода в аргон в количестве 0,5 об. %, основным продуктом ЭВП являлась металлическая медь. В продуктах взрыва содержался также оксид меди Cu_2O (< 20 %) и следы оксида меди CuO . При повышении содержания кислорода в газовой смеси до 2 об. % основным продуктом становился CuO , содержание металлической меди уменьшалось до 20 %, а содержание CuO так же не превысило 20 %. Зависимость выхода продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха показаны на рис. 3.13.

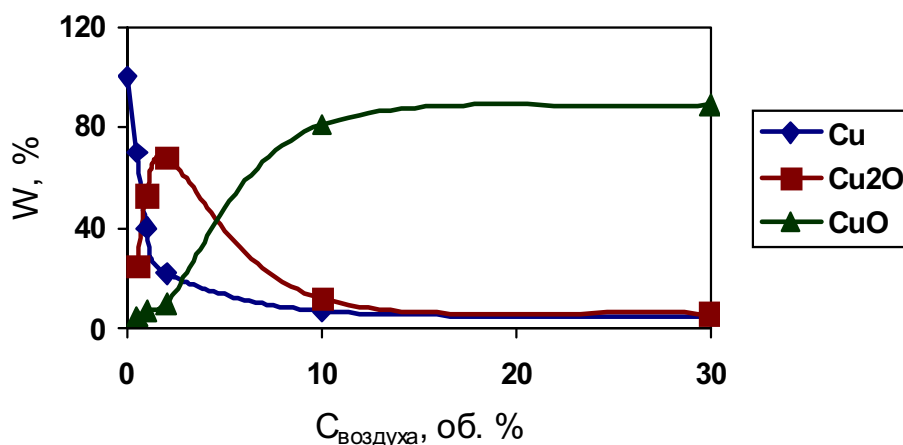


Рис. 3.13. Зависимость выхода продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха

На рис. 3.14 показана зависимость площади удельной поверхности продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха в смеси. Порошки имеют наибольшую дисперсность при содержании воздуха в аргоне 1–2 об. %: площадь удельной поверхности порошков составляет 10,5–11 м²/г, что соответствует среднеповерхностному диаметру 60–65 нм. С увеличением содержания активного газа в аргоне дисперсность снижается и изменяется фазовый состав продуктов: растет выход оксида CuO.

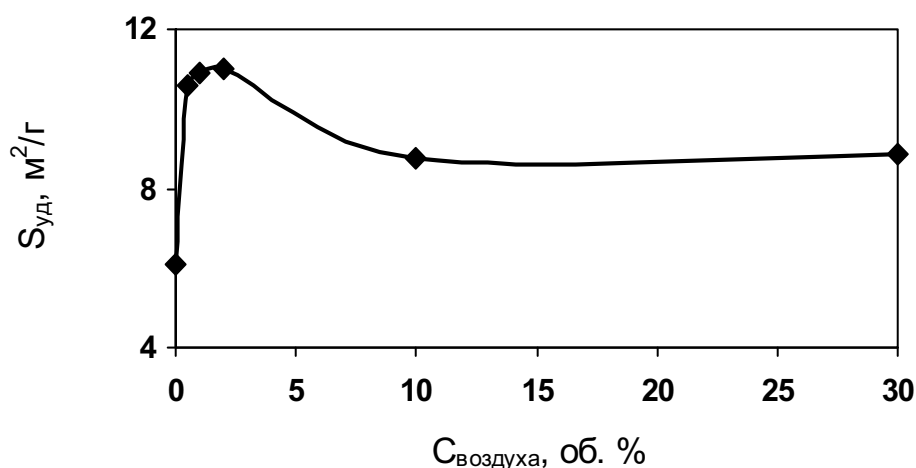


Рис. 3.14. Зависимость площади удельной поверхности продуктов электровзрыва медных проводников в смеси аргона и воздуха от содержания воздуха

3.4. Особенности формирования частиц нанопорошков при электрическом взрыве различных по диаметру проводников

Размер частиц электровзрывных нанопорошков зависит и от начального диаметра проводника. В работе [8] показано, что при одинаковых введенных энергиях дисперсность порошков металлов увеличивается с уменьшением диаметра проводника. По мнению автора, продукты взрыва проходят одинаковые фазовые состояния за время, пропорциональное начальному диаметру проводника $d_{вп}$. Длительность процесса коагуляции частиц – первичных продуктов электровзрыва – определяется внешними гидро- и термодинамическими условиями и также пропорциональна $d_{вп}$. При малых диаметрах проводников $d_{вп} \leq 0,1 \cdot 10^{-3}$ м вследствие быстрого понижения концентрации первичных продуктов взрыва, быстрого их охлаждения и более короткого времени нахождения кластеров при температуре, достаточной для их коагуляции, лишь незначительное

число кластеров объединяется в частицы. Поэтому среднеповерхностный диаметр образовавшихся частиц (конечных продуктов взрыва) всегда больше среднеповерхностного диаметра частиц ($\bar{a}_s \approx 50$ нм), образующихся на начальной стадии разлета продуктов диспергирования проводника. С ростом диаметра проводника в объеме первичных продуктов увеличивается плотность частиц, поэтому происходит их быстрый рост за счет взаимодействия между ними. При $d_{\text{вп}} \geq 0,3 \cdot 10^{-3}$ м успевают сформироваться крупные частицы, которые образуют второй максимум в области 1–3 мкм на кривой распределения по размерам.

Экспериментально показано, что чем меньше диаметр проводника, тем слабее влияние энергии взрыва на средний размер частиц, причем при $d_{\text{вп}} \leq 0,1 \cdot 10^{-3}$ м диаметр частиц практически не зависит от величины e/e_c (рис. 3.15). Автором работы [8] сделан вывод, что при $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м} \leq d_{\text{вп}} \leq 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $e/e_c > 1,0$ наиболее значимым параметром взрыва, определяющим размер частиц, является начальный диаметр проводника.

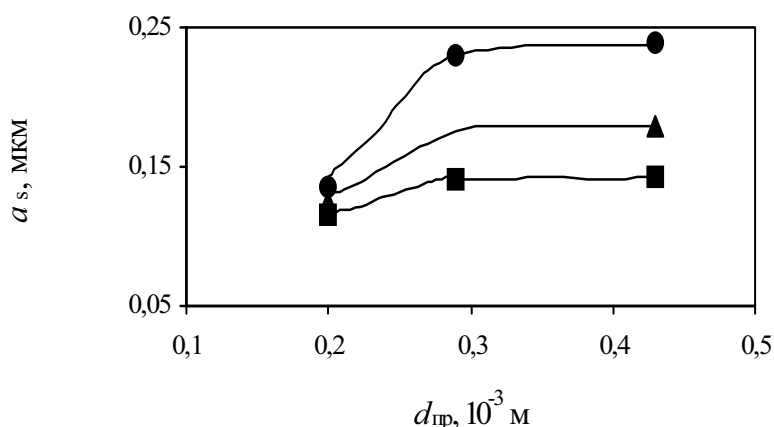


Рис. 3.15. Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц меди от диаметра проводника:

● – $e/e_c = 1,15$; ▲ – $e/e_c = 1,5$; ■ – $e/e_c = 2,1$ [8]

4. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОДНИКОВ В ИНЕРТНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

4.1. Состав оксидно-гидроксидного слоя на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия

Характерной особенностью НП металлов, полученных электрическим взрывом проводников в среде химически инертных газов, является наличие газовой оболочки из газа-среды, адсорбированного на поверхности частиц, которая не дает возможности контактировать частицам НП и предохраняет их от спекания в течение продолжительного периода времени или до контакта с воздухом. При пассивировании порошков медленным напуском воздуха происходит десорбция газа-среды, адсорбция компонентов воздуха и формирование защитной оксидно-гидроксидной защитной оболочки.

В процессе пассивирования электровзрывных НП алюминия площадь удельной поверхности в течение первых суток увеличивалась на 25–30 % [17], за счет образования продуктов окисления происходило разрыхление поверхности металла. Затем в течение более длительного времени (до шести суток) наблюдалась стабилизация порошка, в результате окристаллизации и уплотнения продуктов площадь удельной поверхности уменьшалась на 20–25 % [7]. Согласно фотоэлектронным спектрам первоначально образующиеся продукты содержали соединения, обедненные по кислороду, а при длительном хранении содержание кислорода становилось стехиометрическим [4].

Расчетным путем, исходя из содержания оксидов и площади удельной поверхности, установлено уменьшение толщины оксидно-гидроксидных пленок при снижении диаметра наночастиц. Максимальная толщина пленки для частиц диаметром 0,3–0,5 мкм составляет 7–8 нм, а для частиц диаметром 0,1 мкм – 3–4 нм. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что частицы диаметром 80 нм имеют защитную пленку толщиной 2–3 нм (рис. 4.1).

Пассивированные медленным окислением электровзрывные НП заметно отличаются по структуре и свойствам от НП, полученных в равновесных условиях, в частности более высокой устойчивостью к окислению [4]. Такое поведение порошков связано с особенностями формирования и структурой оксидно-гидроксидного слоя в условиях ЭВП. Уже при получении нанопорошков происходит формирование энергонасыщенной структуры, представляющей собой двойной элек-

трический слой с положительно заряженным приповерхностным слоем, определяющим устойчивость нанопорошков к окислению.

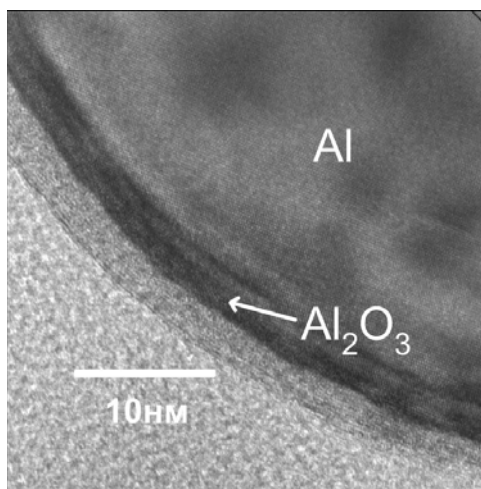


Рис. 4.1. Микрофотография частицы электровзрывного НП алюминия

Формирование защитных оксидно-гидроксидных пленок и их устойчивость в значительной степени зависят от условий пассивирования нанопорошков. Пассивирование путем медленного окисления добавками воздуха в «мягких условиях», без разогрева наночастиц позволяет сформировать более тонкие и более устойчивые пленки. Несмотря на уменьшение толщины оксидно-гидроксидных пленок, с увеличением дисперсности порошка массовая доля оксидов увеличивается. За счет этого содержание неокисленных металлов имеет пороговое значение на зависимости от диаметра: при диаметре 50–60 нм наблюдается катастрофический рост содержания продуктов окисления.

Процесс пассивации может быть проведен непосредственно в процессе взрыва, при этом снижается пирофорность, упрощается процесс и сокращается время пассивации. Добавки к аргону химически активных газов (O₂, N₂ и других окислителей) приводят к формированию пассивирующих пленок на частицах во время электровзрыва и, одновременно, к повышению дисперсности продуктов ЭВП [8]. Уменьшение характерного размера частиц в этом случае происходит за счет снижения вклада агломерации и спекания в процессе разлета продуктов ЭВП. При температуре менее 2000 °С оксид и нитрид алюминия находятся в твердом виде, что исключает возможность жидко-капельной коалесценции и спекания частиц. Для алюминия вероятность укрупнения частиц по механизму жидко-капельной коалесценции сохраняется до 660 °С. К сожалению, пассивация защитными пленками, сформированными при охлаждении частиц в процессе ЭВП, приводит к существенному снижению содержания алюминия в частицах порошка – до 80 мас. %.

В проведенных экспериментах [3, 13] увеличение содержания воздуха в аргоне с 10 об. % до 30 об. % при ЭВ алюминиевых проводников диаметром 0,25 мм вместе с увеличением дисперсности (рис. 4.2) привело к полному окислению металлического алюминия в процессе ЭВП. Состав продуктов электровзрыва, по данным РФА, в зависимости от условий эксперимента представлен в табл. 4.1. Давление газа в разрядной камере составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па.

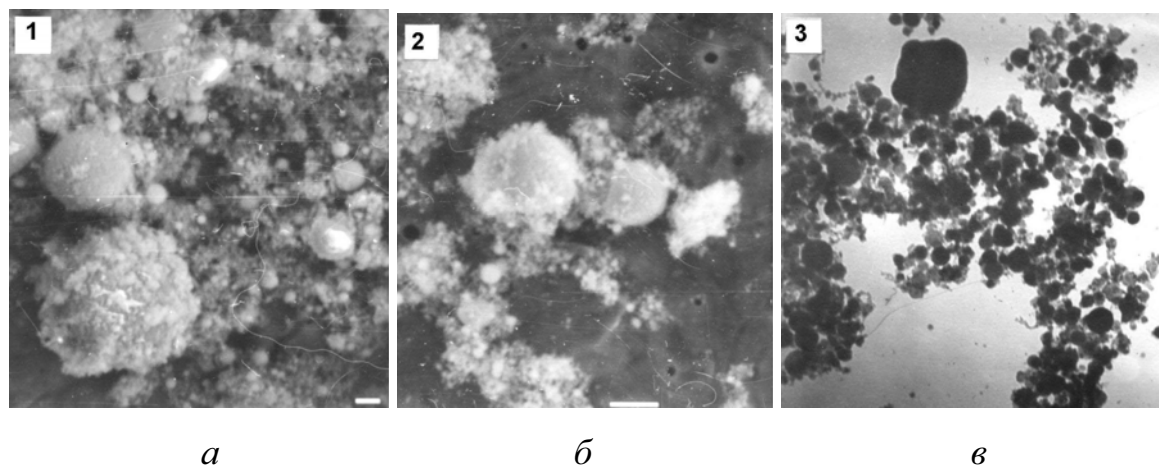


Рис. 4.2. Микрофотографии продуктов электровзрыва алюминиевого проводника в аргоне (а), с добавлением 10 об. % воздуха (б) и 30 об. % воздуха (в)

На конечной стадии формирования частиц в процессе ЭВП быстрое охлаждение расплава приводит к существенной и специфичной дефектности кристаллических решеток всех видов твердых веществ – продуктов ЭВП. Для металлов, имеющих полиморфные модификации, стабилизируются фазы с пониженной рентгеновской плотностью (максимальным удельным объемом). Кристаллические решетки металлов, для которых полиморфизм не известен, характеризуются статическими смещениями атомов относительно их положения равновесия.

Таблица 4.1

Состав продуктов электрического взрыва алюминиевых проводников

№ п/п	Материал проводника	Атмосфера	Давление, МПа	e/e_c	Фазовый состав
1	Al	Аргон	0,15	1,7	Al
2	Al	Аргон + 10 % воздуха	0,15	2,1	γ -Al ₂ O ₃ , Al
3	Al	Аргон + 20 % воздуха	0,15	2,2	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

4.2. Особенности состояния кристаллических решеток электровзрывных нанопорошков

Металлы, не имеющие полиморфных модификаций кристаллической решетки (Al, Cu, Ag), в условиях ЭВП не образуют ранее неизвестных метастабильных структур [7, 8, 11]. С помощью рентгеноструктурного анализа показано [7], что такие металлы в нанодисперсном состоянии имеют специфичную дефектность кристаллической решетки – смещение атомов относительно положения равновесия. Такой вид дефектов приводит к понижению рентгеновской плотности металлов.

Алюминий. Изучение фазового состава нанопорошков алюминия, полученных в различных условиях (газовая среда, дисперсность, вводимая энергия), с помощью рентгенофазового и химического анализов непосредственно после получения порошков и в процессе длительного хранения на воздухе, проведено в работе [7]. Согласно полученным данным, в свежеприготовленных и хранившихся на воздухе в течение длительного времени порошках алюминия идентифицируется только фаза металлического алюминия. По результатам волюмометрического химического анализа (ГОСТ 10096–62) содержание металлического алюминия в порошках составляло от 80 до 94 мас. %. Причем это содержание зависело как от электрических параметров, так и от рода газа, применяемого при взрыве проводников. С увеличением молекулярной массы газа содержание металлического алюминия в порошках уменьшалось, но при этом возрастала их дисперсность. Так, содержание алюминия в образцах составило при использовании в качестве газа-среды водорода – 94 %, аргона – 87 %, ксенона – 80 %. При одинаковой дисперсности образцы НП алюминия, полученные электровзрывом в водороде, содержали на 2–5 мас. % металлического алюминия больше, чем образцы, полученные в аргоне. После получения электровзрывных НП алюминия при пассивировании воздухом происходит замена сорбированного газа-среды на компоненты воздуха. Содержание металлического алюминия стабилизируется через 4–6 суток на уровне 87–94 мас. %.

При изучении параметров структурного состояния НП алюминия установлено, что структура частиц алюминия неоднородна: кроме упорядоченной решетки Al^0 , имеются области менее упорядоченные (промежуточные) и неупорядоченные (рентгеноаморфные). По мере увеличения среднего диаметра частиц происходит упорядочение их кристаллической структуры: повышается пикнометрическая плотность порошков, относительная интенсивность рефлекса (111) и протяженность областей когерентного рассеяния. Вместе с тем, уменьшается интенсивность фона, величина микроискажений, общая концентрация дефектов. Для мелкокри-

сталлических порошков характерно уменьшение размера элементарной ячейки. У частиц размером более 140 нм преобладает относительно регулярная кристаллическая структура, близкая к структуре эталонного образца – порошка АСД-1. Структурное состояние мелкодисперсного порошка менее стабильно. Ранее предполагалось, что его основную часть, составляют рентгеноаморфная и промежуточная фазы, а протяженность кристаллических бездефектных зон не превышает 25–80 трансляций элементарной ячейки. Современная просвечивающая микроскопия достигла разрешения $\sim 0,1$ нм, что позволило недавно изучить внутреннюю структуру наночастиц [4]. Установлено, что металлические частицы имеют однородную внутреннюю структуру: нет включений газов, границ кристаллитов, аморфных фаз, а непосредственно наблюдаемая толщина оксидной оболочки составляет от 2 до 8 нм.

Исследованиями [7] было показано, что электровзрывные частицы металлов имеют не «зернистую», а слоистую структуру и не содержат рентгеноаморфного алюминия. Дефектное состояние таких частиц специфично и связано с понижением их рентгеновской плотности. Увеличение дисперсности порошков способствует уменьшению напряжений 2-го рода, укрупнению блоков мозаики, понижению плотности дислокаций кристаллов, и, как результат, понижению рентгеновской плотности. Рентгеновская плотность электровзрывных НП алюминия, по данным [7], составляет от 2,6925 до 2,6957 г/см³, порошка АСД-4 (эталон) – 2,6967 г/см³, компактного алюминия – 2,6990 г/см³. Уменьшение среднеповерхностного диаметра частиц алюминия, полученных при ЭВП в водороде, с 0,29 до 0,11 мкм, привело к понижению рентгеновской плотности металла с 0,18 до 0,21 % относительно компактного алюминия.

Исследования структурного состояния НП алюминия [7] показали, что для НП алюминия наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки a_0 по сравнению с АСД-4 и компактным алюминием (табл. 4.2). Причем это увеличение зависит от природы газовой среды.

Предполагается, что увеличение параметра решетки исследуемых порошков не может быть связано с внедрением в них инертных газов, но может объясняться наличием водорода (среда получения), повышенной дефектностью, сформированной при высоких скоростях охлаждения расплава в процессе ЭВП. Кроме того, обнаружен рост параметра решетки при увеличении степени дисперсности порошка (рис. 4.3). При этом для НП алюминия с более низкой дисперсностью (8,0–14,0 м²/г) изменение параметра решетки менее заметно. Для более дисперсных образцов (14,0–20,0 м²/г) наблюдается резкий рост параметра решетки, что связано с более жесткими условиями формирования частиц при повышении вводимой в проводник энергии.

Таблица 4.2

Параметр решетки образцов НП алюминия

№ образца	Порошок	Среда	a_0 , нм
1	Al НП	H ₂	0,40515-0,40519
2	Al НП	Ar	0,40507-0,40518
3	Al НП	Xe	0,40523
4	АСД-4	-	0,40502
5	Компактный Al	-	0,40496

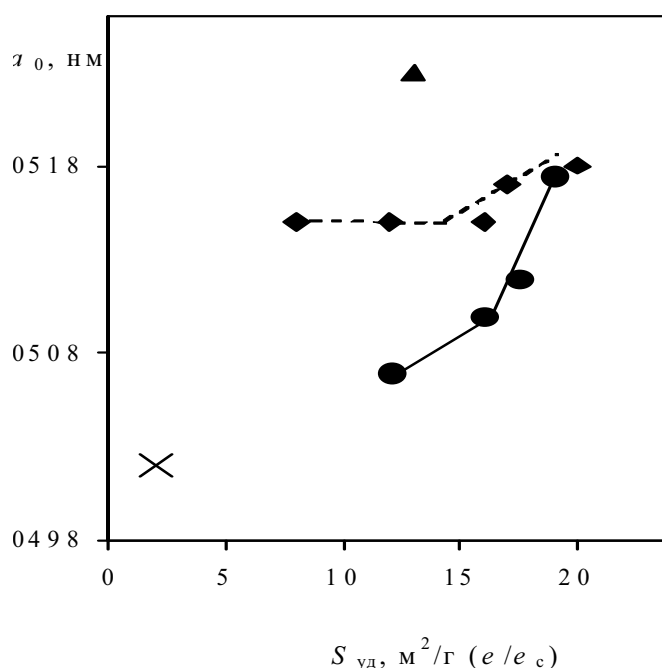


Рис. 4.3. Зависимость параметра решетки металлического алюминия от площади удельной поверхности (вводимой энергии) для образцов НП алюминия, полученных в среде:
 ◆ – водорода; ● – аргона; ▲ – ксенона; ✕ – АСД-4 (эталон)

Результаты исследований состояния кристаллической решетки НП алюминия приведены в табл. 4.3 [7]. Характеристики тонкой кристаллической структуры НП алюминия определялись методом аппроксимации, основным параметром в котором является ширина (полуширина) рефлекса на рентгенограмме.

Расчет истинного физического уширения β был выполнен по величине ширины рентгеновской интерференционной линии, которая является количественной характеристикой структуры и отражает степень дефектности порошков. Найденное истинное физическое уширение позволяет определить тонкую кристаллическую структуру НП алюминия: размер блоков мозаики (или областей когерентного рассеяния $D_{\text{ОКР}}$), ве-

личину микронапряжений $\Delta a/a$ (напряжений 2-го рода) и плотность дислокаций ρ .

Таблица 4.3

Параметр решетки и характеристики тонкой кристаллической структуры НП алюминия [7]

№ образца	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Параметр решетки a_0 , нм	Понижение рентгеновской плотности – $\Delta\rho_r$, %	Напряжение 2-го рода $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$	Размер блоков мозаики $D_{окр}$, нм	Напряжение 3-го рода $(U_{ст}^2)^{1/2}$, нм	Смещение атомов из положения равновесия, %	Плотность дислокаций $\rho \cdot 10^{10}$, см ⁻²
1	19,0	0,40518	0,20	0,92	48,1	0,015	3,78	7,70
2	16,0	0,40514	0,17	1,32	37,0	0,014	3,45	10,50
3	14,4	0,40515	0,18	1,52	32,0	0,012	3,00	13,30
4	8,0	0,40515	0,18	2,80	18,8	0,006	1,38	21,50

Основная доля энергии остаточной деформации обусловлена так называемыми статическими искажениями структуры, которые сохраняет пластически деформированный металл. Статические искажения (дефекты 3-го рода) связаны со смещением атомов относительно положения равновесия, что вызывает относительное уменьшение интенсивности рентгеновских рефлексов и их уширение. Влияние смещения атомов на интенсивность рефлексов аналогично влиянию тепловых колебаний. Статические искажения оказывают существенное влияние на химические свойства вещества, например, являются одной из причин саморазогрева порошков алюминия, полученных рядом способов [17]. Наличие заметных статических напряжений приводит к значительному повышению реакционной способности твердых тел. Вещество оказывается как бы нагретым до температуры, при которой $U_{тепл}^2 = U_{стат}^2$ при обычной температуре ($U_{тепл}$ – среднее квадратичное смещение атомов из нормального положения под влиянием тепловых колебаний, $U_{стат}$ – среднее квадратичное отклонение статических смещений атомов из равновесных положений).

Анализ результатов исследований тонкой кристаллической структуры НП алюминия показал, что увеличение дисперсности порошка способствует уменьшению напряжений 2-го рода и росту напряжений 3-го рода, укрупнению блоков мозаики при $e/e_c = 1,3-1,6$, понижению плотности дислокаций кристаллов, и, как результат, понижению рент-

геновской плотности. Увеличение величины смещения атомов относительно положения равновесия с ростом дисперсности можно объяснить увеличением скорости охлаждения продуктов с ростом e/e_c при ЭВП, что приближает металл к стеклообразному состоянию. Это предположение подтверждается и другими экспериментальными данными: увеличением фона на рентгенограммах с ростом дисперсности.

Медь. Исследование зависимости рентгеновской плотности НП меди от условий получения [12] показало, что параметр кристаллической решетки a_0 образцов, полученных электровзрывом медной проволоочки в аргоне и пропане, превышает стандартное значение a_0 для меди, равное 3,6150 Å. Как видно из табл. 4.4, в которой представлены данные структурного анализа НП меди, отклонение параметра решетки от стандартного значения зависит от дисперсности полученных образцов и максимально для образцов 1 и 4. Образец 1 (рис. 4.4) получен при электрическом взрыве 22 параллельных тонких проволоочек диаметром 0,05 мм в среде аргона, а образец 4 – при взрыве проволоочки диаметром 0,29 мм в среде пропана в условиях сильной дуги.

Таблица 4.4

Зависимость параметра решетки НП меди от условий получения

№ образца	Среда	e/e_c	e_d/e_c	\bar{a}_s , мкм	a_0 , Å	Увеличение параметра решетки, %
1	Ar	1,26	0,11	0,06	3,6169	$5,3 \cdot 10^{-2}$
2	Ar	2,08	1,44	0,11	3,6163	$3,6 \cdot 10^{-2}$
3	Ar	2,87	1,96	0,10	3,6166	$4,4 \cdot 10^{-2}$
4	C ₃ H ₈	2,37	3,10	0,09	3,6169	$5,3 \cdot 10^{-2}$

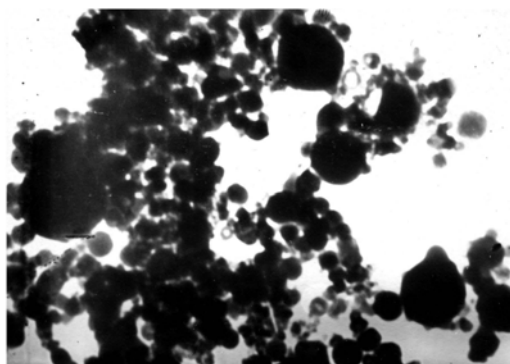


Рис. 4.4. Микрофотография порошка, полученного электрическим взрывом медного проводника в аргоне (образец № 1 в табл. 5.3)

В работе [18] предложено для получения НП меди использовать азот, который имеет электрическую прочность примерно в 4 раза выше, чем аргон, и меньшую плотность. Это облегчает работу технологического оборудования в режимах с высокими значениями введенной в проводник энергии, приводит к увеличению скорости расширения продуктов взрыва и, следовательно, к уменьшению размера получаемых частиц. Показано, что окисление порошков при хранении идет примерно одинаково, независимо от рабочего газа, в котором получены порошки. Авторы работы [18] считают, что при пассивировании медных нанопорошков воздухом не создается сплошного оксидного покрытия частиц, часть оксидного слоя, возможно, находится в аморфном состоянии. Содержание определяемых с помощью рентгенофазового анализа оксидов меди (CuO и Cu_2O) не превышает 1 %. При хранении таких порошков на воздухе они продолжают окисляться с разрушением первичных наночастиц меди с размером 60 нм и созданием агломератов из частиц CuO с размерами 5–10 нм. Следует отметить, что вывод о наличии на поверхности частиц меди участков, не покрытых оксидами, является спорным, поскольку прямые наблюдения с помощью просвечивающей микроскопии показали отсутствие таких участков.

4.3. Анализ продуктов электрического взрыва проводников из металлов, обладающих полиморфизмом

Некоторые металлы, стабилизируясь при охлаждении из расплава, могут образовывать различные типы кристаллических решеток. К таким металлам относятся железо, вольфрам, молибден, титан, олово и др.

В высокодисперсных частицах вследствие взаимного влияния поверхности и объема изменяются термодинамические условия фазовых равновесий, поэтому в них могут существовать новые фазы, не характерные для данного вещества в массивном состоянии. Если же в массивном кристалле происходит полиморфное превращение, то его температура и вид модификации в высокодисперсных частицах может существенно меняться. Возможно, с уменьшением размера частиц образование фазы с меньшей поверхностной энергией, т. е. с более плотной упаковкой, предпочтительнее.

В работе [11] было установлено, что фазовый состав электровзрывных порошков определяется условиями взрыва. В определенных условиях наблюдается явление полиморфизма. Фазовый состав НП, полученных электрическим взрывом железных и вольфрамовых проводников в различных условиях, был подробно исследован в работе [6]. Было установлено, что порошки железа и вольфрама могут содержать определенные полиморфные модификации. Были получены порошки

железа, содержащие до 15 % γ -Fe, и порошки вольфрама, содержащие до 20 % β -W.

Железо. Железо образует четыре кристаллические модификации. До 769 °С существует α -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой (период решетки $a_0 = 0,286645$ нм). Плотность α -Fe составляет 7,87 г/см³ (при 20 °С). α -Fe ферромагнитно, но при 769 °С переходит в парамагнитное состояние без изменения сингонии и других свойств, кроме магнитных. Парамагнитная модификация железа, называемая β -Fe, устойчива в интервале температур 769–917 °С. Между 917 °С и 1394 °С существует γ -Fe с гранецентрированной кубической решеткой (при 950 °С $a_0 = 0,3656$ нм). Плотность γ -Fe ниже, чем α -Fe, и равна 7,59 г/см³ (при 1000 °С). Выше 1394 °С существует δ -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой (при 1425 °С $a_0 = 0,293$ нм).

Согласно данным [6], порошки, полученные электрическим взрывом проводников из высокоуглеродистой стали (содержание углерода 0,81 %) в инертных газовых средах (H_2 , Ar, Xe и N_2), содержали модификации α -Fe и γ -Fe. В порошках, полученных из низкоуглеродистой стали (содержание углерода 0,1 %) при тех же условиях ЭВП, фаза γ -Fe отсутствовала. Порошки, полученные из высокоуглеродистых сталей (с содержанием углерода 0,81–2,0 %) в атмосферах: CO_2 , $N_2 + 1\% O_2$, $N_2 + 5\% O_2$, содержали фазы α -Fe, Fe_3O_4 и FeO; фаза γ -Fe не обнаружена.

Вольфрам. Для вольфрама известно наличие двух кристаллических модификаций: α и β . Основная устойчивая модификация вольфрама (α -W) имеет объемно-центрированную кубическую решетку с периодом a_0 , равным 0,31583–0,31592 нм, которая сохраняется вплоть до температуры плавления. Плотность α -W равна 19,26–19,30 г/см³. Модификация β -W имеет кубическую решетку с периодом $a_0 = 0,504$ нм. Плотность β -W равна 19,12 г/см³ (теоретическая плотность β -W равна 19,8 г/см³).

Некоторые исследователи рассматривают β -W как интерметаллическое соединение W^*_3W , где W^* – атомы вольфрама с особой электронной конфигурацией. Есть мнение, что β -W является оксидом W_3O , так как эта фаза образуется только в присутствии примесей, превращение $\beta \rightarrow \alpha$ необратимо, что при аллотропии встречается редко, а температура превращения $\beta \rightarrow \alpha$ изменяется в широких пределах (от 520 °С до 820 °С) в зависимости от содержания примесей, тормозящих фазовый переход. Другие авторы делают заключение, что β -W представляет собой металлическую модификацию вольфрама, не отрицая возможную стимулирующую роль кислорода в процессе образования β -фазы в условиях высокотемпературных газовых потоков.

Фазовый состав НП вольфрама, полученного в атмосфере водорода при удельном энергосодержании 0,6–0,7 e/e_c, включает полиморфные мо-

дификации α -W и β -W [6]. Было установлено, что в этих порошках содержание β -W составляет (30–40 %), а поверхностный слой субмикронных вольфрамовых частиц состоит из нестехиометрического оксида WO_{3-x} .

Повышение удельной введенной в проводник энергии приводит к увеличению интенсивности 100%-го рефлекса β -W на рентгенограммах и снижению интенсивности 100%-го рефлекса α -W [12]. Рост содержания удельной доли β -W объясняется увеличением скорости разлета продуктов ЭВП и, следовательно, скоростей охлаждения разлетающихся продуктов взрыва, что приводит к стабилизации большего количества β -фазы вольфрама. Содержание β -W в зависимости от размера частиц порошка было определено в [12]. Методом седиментации образец, полученный электрическим взрывом вольфрамовых проводников в аргоне при $e/e_c = 0,5$ и $e_d/e_c = 1,96$, был разделен на три фракции с удельной поверхностью 15,4; 2,8 и 0,7 м²/г. Частицы НП вольфрама имели сферическую форму и гладкую поверхность (рис. 4.5). По данным РФА, мелкая фракция содержала значительную долю β -W – 43 мас. %, средняя фракция – следы β -W, крупная фракция полностью состояла из α -W. Возможная причина такого распределения β -W в порошках различных фракций – более высокая скорость охлаждения частиц мелкой фракции на стадии разлета продуктов взрыва и стабилизация кристаллической решетки с пониженной рентгеновской плотностью. Вид газа и энергия дуговой стадии не оказывают существенного влияния на дисперсность порошков и соотношение фаз α -W и β -W.

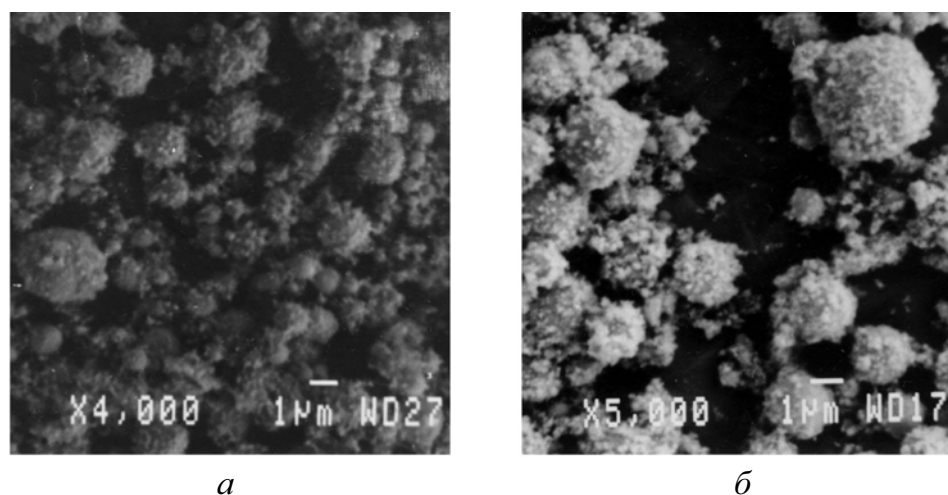


Рис. 4.5. Микрофотографии порошков, полученных электрическим взрывом вольфрамовых проводников в аргоне при $e/e_c = 0,9$, $e_d/e_c = 0,3$ (а); $e/e_c = 0,5$, $e_d/e_c = 1,96$ (б)

Продукты пассивирования и последующего окисления НП вольфрама изучены с помощью электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, дифференциально-

термического анализа, просвечивающей микроскопии высокого разрешения [4]. Показано, что окисление НП вольфрама в воздухе происходит в несколько последовательных стадий. Толщина оксидной пленки на наночастицах вольфрама составляет ~ 2 нм. Оксидный слой НП вольфрама представляет собой фазу кристаллического низшего оксида W_3O для наиболее мелкой фракции порошка и близок к аморфному WO_2 для больших частиц.

Титан. Титан имеет две аллотропические модификации. До $882^\circ C$ существует α -Ti, который кристаллизуется в виде гексагональной плотноупакованной решетки с параметрами: $a_0 = 0,29503$ нм и $c_0 = 0,48631$ нм ($c_0/a_0 = 1,5873$), а при более высоких температурах – в виде β -Ti, имеющего объемно-центрированную кубическую решетку ($a_0 = 0,33132$ нм при $900^\circ C$). Плотность α -Ti составляет $4,505$ г/см³, β -Ti при $900^\circ C$ – $4,32$ г/см³.

С термодинамической точки зрения причиной превращения плотноупакованной структуры металла в менее плотноупакованную объемно-центрированную кубическую структуру при нагреве является то, что последняя имеет более высокую энтропию колебания атомов и, следовательно, ее свободная энергия с температурой увеличивается быстрее, чем свободная энергия плотноупакованной структуры. Является ли плотноупакованная структура металла кубической гранецентрированной или гексагональной и будет ли она переходить в менее плотноупакованную в интервале между самой низкой температурой, при которой может происходить необходимое для перестройки решетки движение атомов, и температурой плавления, в основном зависит от электронной структуры рассматриваемого элемента.

По данным [12], порошок, полученный электрическим взрывом титанового проводника в аргоне, содержит фазы α -Ti и β -Ti (рис. 4.6).

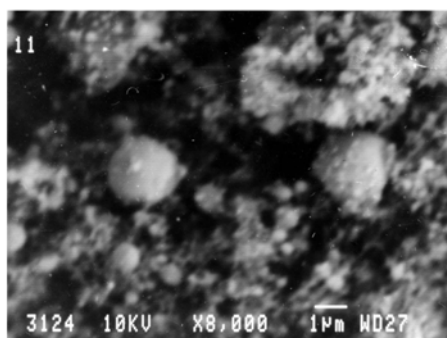


Рис. 4.6. Микрофотография порошка, полученного электрическим взрывом титановых проводников в аргоне ($e/e_c = 1,19$; $e_d/e_c = 0,23$)

Таким образом, металлы, обладающие полиморфизмом, в условиях ЭВП стабилизируются с образованием высокотемпературных модификаций (γ -Fe, β -W, β -Ti), имеющих пониженную рентгеновскую плотность по сравнению со стабильными низкотемпературными α -модификациями.

Стабилизация высокотемпературных модификаций, по-видимому, связана с быстрым охлаждением менее плотных жидкофазных продуктов электрического взрыва проводника. С повышением введенной в проводник энергии и ростом дисперсности продуктов электровзрыва содержание метастабильных высокотемпературных фаз в порошках увеличивается.

5. ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

При осуществлении электрического взрыва проводников в химически активных средах диспергируемый металл частично или полностью окисляется. При этом сама химическая реакция оказывает существенное влияние как на процесс формирования продуктов электрического взрыва, так и на состав и дисперсность НП. Ранее было установлено, что при ЭВП в химически активных средах происходят только экзотермические реакции, что связано с протеканием химической реакции в условиях охлаждения – при понижении температуры (принцип Ле Шателье–Брауна).

Движущей силой реакции металл-кислород является уменьшение энтальпии, обусловленное образованием оксидов из простых веществ – реагентов. При охлаждении продуктов ЭВП оксид начинает образовываться только в том случае, когда давление кислорода в окружающей среде больше давления диссоциации оксида в равновесии с металлом и когда знак изобарно-изотермического потенциала $\Delta G < 0$, что указывает на принципиальную возможность химической реакции. Изобарно-изотермический потенциал определяет направление химической реакции, но не определяет скорость реакции. Скорость реакции зависит от природы окислителя, температуры, давления, механизма реакции, энергии активации и от лимитирующей стадии реакции или процесса, определяющего эту скорость [19].

5.1. Получение нанопорошков оксидов металлов при электрическом взрыве проводников в кислородсодержащих газовых средах

Оксид алюминия. Закономерности формирования нанопорошков оксида алюминия являются объектом исследования во многих работах, обзор которых представлен в [3].

В [8] изучались закономерности образования нитрида и оксида алюминия в процессе электрического взрыва алюминиевых проводников

в атмосфере азота и в кислородно-аргоновых смесях, соответственно. Установлено, что продуктом ЭВ алюминиевых проводников в кислородно-аргоновых смесях в основном является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В небольших количествах также присутствуют $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и остаточный алюминий. Содержание оксидов алюминия в продуктах взрыва существенно зависит от введенной в проводник энергии e/e_c , давления газа и содержания O_2 в смеси.

Энергосодержание (e/e_c) является одним из основных факторов, определяющих условия протекания химической реакции. На рис. 5.1 представлена зависимость выхода оксида алюминия от энергосодержания, из которой следует, что максимальный выход оксида алюминия в данных условиях взрыва наблюдается при $e/e_c \geq 1,5$ и приближается к 100 % [8].

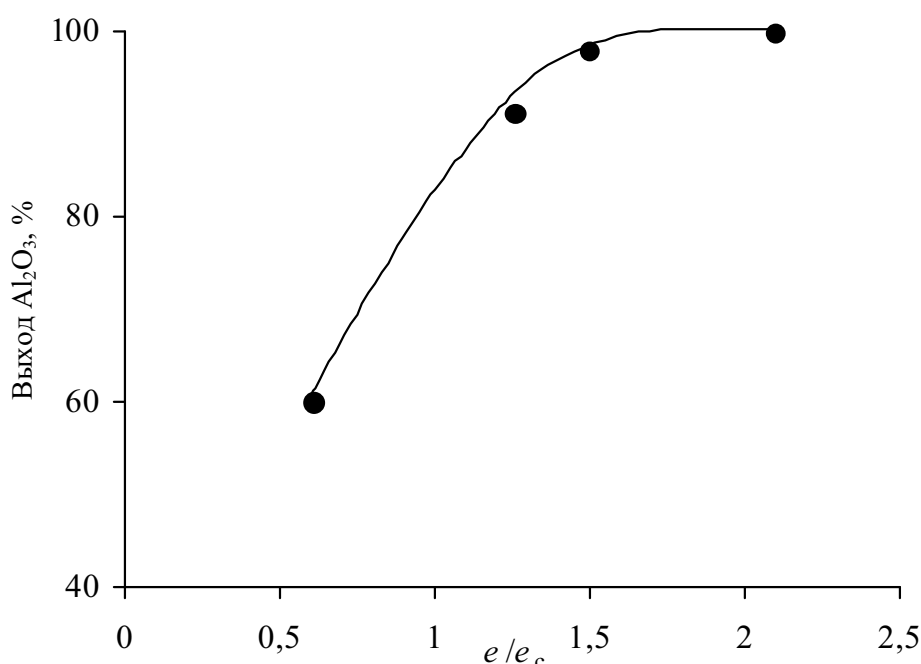


Рис. 5.1. Зависимость выхода оксида алюминия от введенной в проводник энергии ($d = 0,31 \cdot 10^{-3}$ м, $P = 1 \cdot 10^5$ Па, содержание кислорода в аргоне – 12 % об.)

Температура диссоциации оксида алюминия выше, чем температура его кипения (2980 °С), и существенно превышает температуру кипения алюминия (2050 °С). Реакция окисления при охлаждении продуктов электровзрыва алюминиевых проводников может начаться в паровой фазе. Атомы (кластеры) алюминия и кислород сначала образуют субоксиды. При окислении частиц диффузия через оксидный слой лимитирует поступление кислорода к металлу внутрь частиц. Увеличение давления окружающей газовой среды при постоянном содержании в ней кислорода приводит к снижению выхода оксида алюминия (рис. 5.2) за счет уменьшения доли газообразного алюминия (субоксидов) [14].

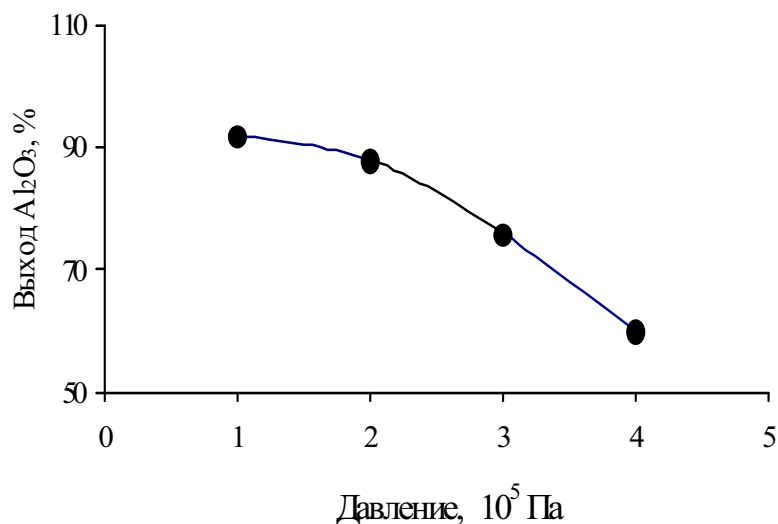


Рис. 5.2. Зависимость содержания оксида алюминия в продуктах электровзрыва алюминиевого проводника в зависимости от давления газовой среды ($d = 0,31 \cdot 10^{-3}$ м; $e/e_c = 1,3$; содержание кислорода в аргоне – 12 % об.) [8]

При постоянных значениях параметров ЭВП и давлении газовой среды количество образующегося оксида определяется содержанием кислорода в газе (рис. 5.3).

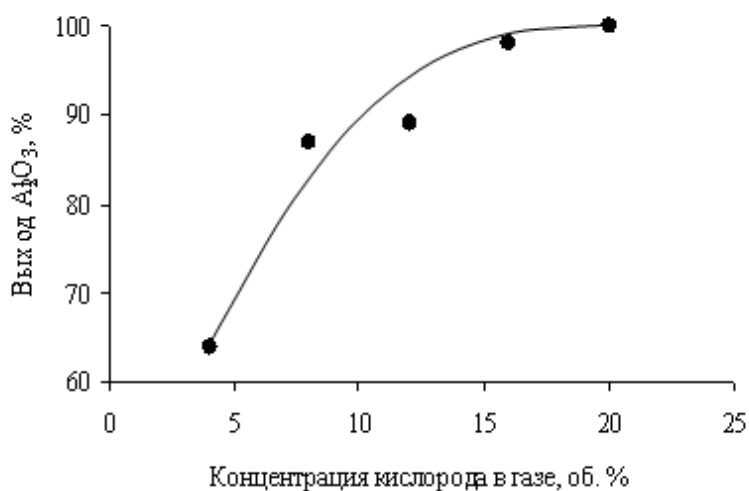


Рис. 5.3. Зависимость выхода оксида алюминия от содержания кислорода в смеси с аргоном ($d = 0,31 \cdot 10^{-3}$ м; $P = 1 \cdot 10^5$ Па; $e/e_c = 1,2-1,3$) [8]

Проведенный в [8] анализ процессов образования порошков AlN и Al_2O_3 показал, что вид зависимости выхода химического соединения от условий ЭВП определяется механизмом реакции. Образование химического соединения может происходить как за счет диффузии газообразного реагента через слой продуктов реакции в частицу, так и в парогазовой фазе уже на начальных стадиях процесса перемешивания первич-

ных продуктов диспергирования проводника с окружающей средой. Параметром, определяющим ход реакции при ЭВП, является тепловой критерий физико-химических превращений

$$K = \left| \frac{\Delta H}{\lambda} \right|, \quad (5.1)$$

где ΔH – удельная теплота образования химического соединения, λ – удельная теплота парообразования. При $K > 1$ и возможности существования химического соединения в жидкой фазе механизм его образования подобен механизму образования порошка оксида алюминия – реакция в основном протекает в газовой фазе, на поверхности частицы образуется жидкий слой продукта реакции. При $K \leq 1$ реакция протекает в основном в конденсированной фазе с образованием твердых продуктов реакции, как в случае образования нитрида алюминия.

Для экономии электроэнергии при получении нанопорошков оксидов металлов предложено взрывать проволоку при $e/e_c < 1$ [20]. Образующиеся в таких условиях капли металла микронных размеров, смешиваясь при разлете с окружающей газовой средой, содержащей кислород, нагреваются и испаряются за счет энергии окисления. Образующиеся пары оксида конденсируются уже при меньшей концентрации, что и позволяет получать частицы оксида размером 20–50 нм при прочих равных условиях взрыва (рис. 5.4). Для алюминия как металла с высокой энергией окисления при получении НП оксида можно снизить концентрацию паров оксида при уменьшении концентрации кислорода и давления рабочего газа.

Нанопорошок, получаемый электрическим взрывом алюминиевых проводников на воздухе в энергетическом диапазоне $(0,32–1,35)e/e_c$, содержит α -, γ -, δ -фазы Al_2O_3 и остаточный алюминий. Содержание алюминия в продуктах электрического взрыва снижается при увеличении удельной введенной энергии.

Порошки, полученные электрическим взрывом алюминиевых проводников на воздухе и в аргоне при разных значениях e/e_c (0,4; 1,3 и 2,4), были исследованы в работе [21]. Опытные партии порошков разделялись на две фракции седиментацией в жидкости. Было установлено, что реакция материала проводника с компонентами воздуха начинается сразу же по достижении температуры кипения. При взрыве в воздухе продукты разлетаются с большей скоростью, имеют большую яркость (особенно контактной поверхности), чем при взрыве в аргоне. Крупные частицы металла имеют сферическую форму, встречаются цепочки и агломераты. Мелкую фракцию составляют как единичные сферические частицы, так и агломераты со следами незавершенного спекания. Мел-

кая фракция порошка оксида алюминия состоит из отдельных сферических частиц, следов коалесценции не замечено. Массовые распределения порошков металла состоят из двух мод, разделенных промежутком и заметно различающихся в зависимости от значения введенной в проводник энергии. Для $e/e_c = 0,4$ распределение состоит из двух далеко разнесенных мод. С увеличением e/e_c моды сближаются, и при $e/e_c > 2$ практически сливаются в одну. Массовая доля крупной фракции падает с увеличением введенной в проводник энергии. Массовые распределения порошков оксида алюминия гораздо более сходны между собой, при этом мелкая фракция составляет основную долю массы порошка: 75–85 %.

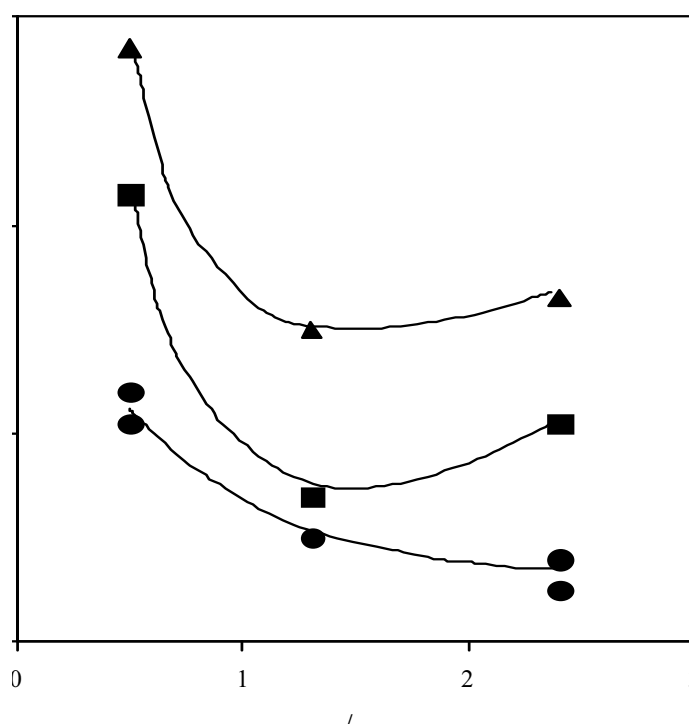


Рис. 5.4. Зависимость удельной площади поверхности электровзрывных порошков оксида алюминия от введенной в проводник энергии при использовании проволоки с диаметром:
 ● — 0,76 мм, ■ — 0,45 мм, ▲ — 0,16 мм

Оксиды титана. При электрическом взрыве титановых проводников в кислородно-аргоновых смесях образуются НП, состоящие из оксида титана TiO_2 и непрореагировавшего металла [12]. По данным РФА, конечные продукты электровзрыва содержат две кристаллические модификации TiO_2 — рутил и анатаз (рис. 5.5). Основным конечным продуктом является диоксид титана с пониженной плотностью структуры — анатаз: его плотность $\rho = 3,84 \text{ кг/м}^3$, что на 9,4 % ниже, чем у рутила ($\rho = 4,24 \text{ кг/м}^3$). Увеличение содержания кислорода с 12 об. % до

16 об. % при уменьшении введенной в проводник энергии с 1,34 до 1,22e/e_c приводит к снижению содержания фазы рутила и увеличению дисперсности порошка с 19,9 м²/г до 22,0 м²/г. Таким образом, при формировании химических соединений в процессе электрического взрыва в окислительных средах, как и в случае ЭВП в инертных средах, наблюдается стабилизация продуктов, имеющих пониженную плотность.

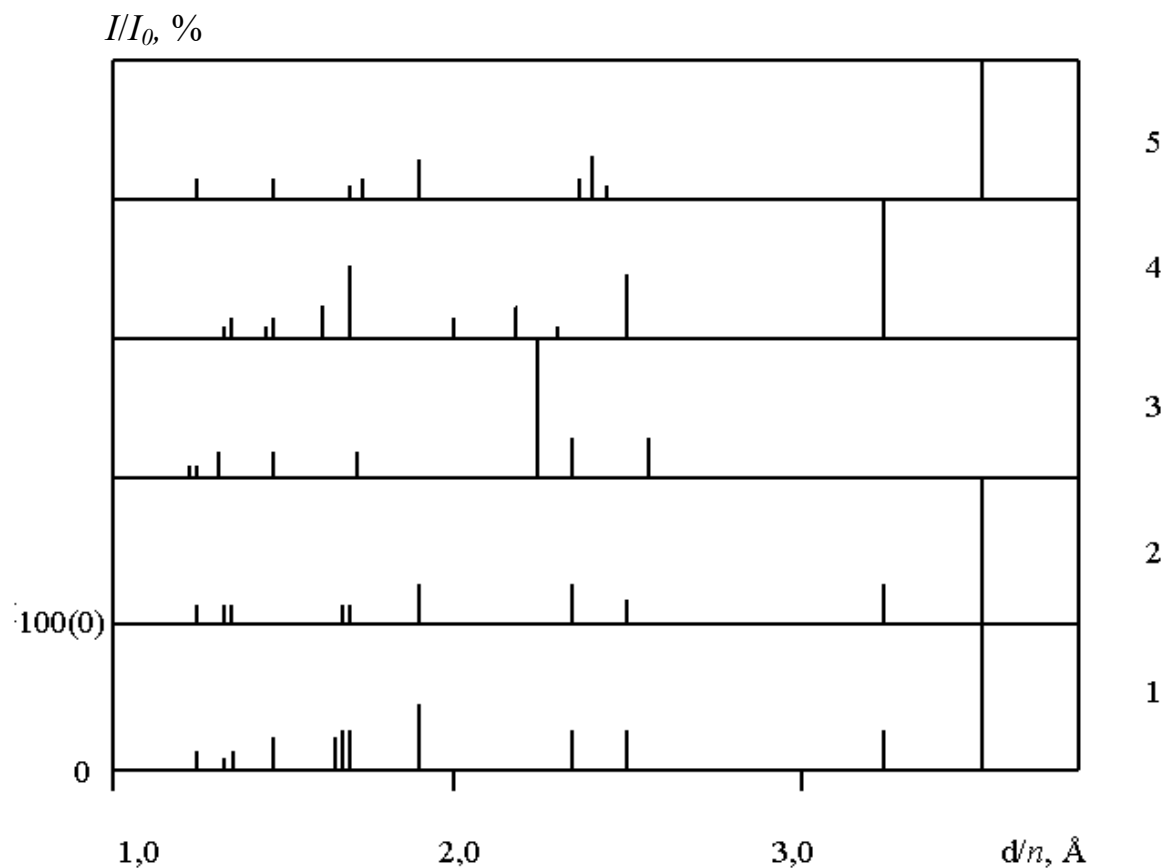


Рис. 5.5. Штрихрентгенограммы продуктов электрического взрыва титановых проводников в кислородно-аргоновой среде с содержанием кислорода: 1 – 12 об. %; 2 – 16 об. %; данные ASTM: 3 – α -Ti; 4 – TiO₂ (рутил); 5 – TiO₂ (анатаз)

Для объяснения основных закономерностей образования конечных продуктов взрыва титановых проводников в кислородно-аргоновых смесях были привлечены термодинамические расчеты [12]. Анализ зависимости изобарно-изотермического потенциала и константы равновесия реакций от температуры для системы *титан–кислород* показал, что при температуре продуктов диспергирования проводника выше 5600 К может происходить окисление только в газовой фазе до субоксида TiO. При температуре продуктов электрического взрыва ниже 5600 К наряду с этой реакцией возможна реакция окисления титана

непосредственно до TiO_2 . При дальнейшем охлаждении продуктов электровзрыва (ниже 4600 К) термодинамически возможна реакция доокисления субоксида титана TiO до TiO_2 . При снижении температуры продуктов электрического взрыва, в соответствии с уравнением Аррениуса, скорости реакций экспоненциально снижаются. Уменьшение скоростей химического взаимодействия, несмотря на термодинамическую разрешенность реакций ($\Delta G < 0$) и смещение равновесия в системе *титан–кислород* в сторону продуктов окисления, связано с нарастанием торможения диффузии кислорода через слой образовавшихся оксидов. В работе [12] сделан вывод, что при определенных условиях электрического взрыва возможна стабилизация непрореагировавшего металла и оксидов титана с промежуточными степенями окисления.

Теплота окисления титана выше его энергии сублимации в 2,2 раза. Это позволило [20] при низкой энергии ($e/e_c < 1$), введенной в проводник, уменьшить диаметр получаемых частиц оксида титана до 20–50 нм за счет снижения концентрации паров при разлете и горении жидких металлических капель. Дополнительно размер частиц, по мнению авторов, можно уменьшить затягиванием процесса горения за счет снижения концентрации кислорода.

Оксиды меди. Возможности получения нанопорошков оксидов меди и свойства получающегося продукта исследованы в работе [22]. В качестве газовой среды использовали смесь азота и кислорода. Концентрация кислорода менялась от 10 до 30 %. Введенная в проводник энергия составляла (0,5–2,0) e/e_c . Устройства улавливания и сепарирования продуктов взрыва (шнековый сепаратор, циклоны, электрофильтр) позволяли разделить порошок на фракции, резко различающиеся по площади удельной поверхности и насыпной плотности.

Установлено, что в отличие от алюминия и других активных металлов при электрическом взрыве меди не происходит значительного дополнительного диспергирования разлетающихся капель, поэтому удельная площадь поверхности порошка оксида меди не намного превышает удельную площадь поверхности порошка меди при взрыве в азоте. Эти результаты могут быть также объяснены образованием неустойчивых нитридов, выполняющих те же самые функции, что и оксиды на поверхности частиц меди. Крупная фракция, осажденная в шнеке и циклоне, имела удельную площадь поверхности $S_{уд}$, равную 1–2 m^2/g . Тонкая фракция, осажденная в электрофильтре, имела $S_{уд}$, равную 12–16 m^2/g . Выход тонкой фракции растет с увеличением введенной в проводник энергии, а также с увеличением концентрации кислорода в газовой смеси. По данным РФА, полученный порошок состоит из трех фаз: Cu , Cu_2O и CuO . При этом крупная фракция содержала почти всю неокис-

ленную медь и большую часть Cu_2O . Тонкая фракция содержала главным образом CuO с небольшой добавкой (8–10 %) Cu_2O и следами Cu . Авторами [22] сделано предположение: поскольку оксид Cu_2O выделяется в шнеке и циклоне совместно с Cu , он не образует отдельных частиц, а представляет собой слой на частицах металлической меди.

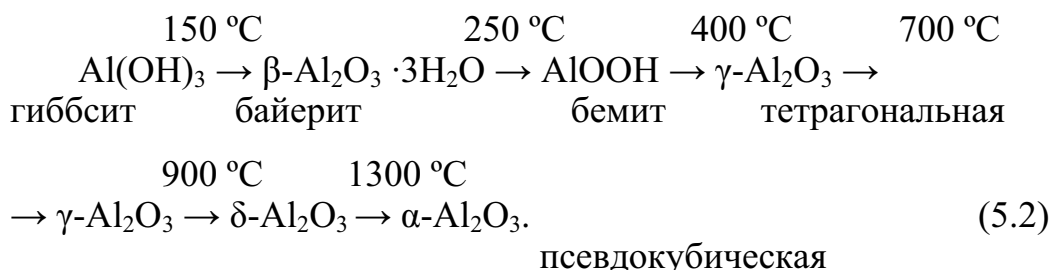
Степень окисленности меди возрастает в ряду *шнек – циклон – электрофильтр*, т. е. с уменьшением среднего диаметра частиц. Общая степень окисленности в партии порошка повышается с ростом величины введенной энергии и концентрации кислорода. Размер кристаллитов зависит, в основном, от природы кристаллической фазы и для Cu составляет 115 ± 20 нм, Cu_2O – 42 ± 6 нм, CuO – 28 ± 7 нм. Размер кристаллитов в несколько раз меньше, чем среднеповерхностный диаметр частиц, следовательно крупные частицы имеют внутри бездефектные области.

Оксид никеля. В работе [23] представлены условия получения и обсуждаются зависимости дисперсного состава порошков оксида никеля от концентрации кислорода в азоте и величины введенной в проводник энергии. Установлено, что частицы получаемых порошков являются монокристаллами с гексагональной решеткой, а их внешняя форма изменяется от кубической до сферической. Характерный размер частиц находится в пределах от 15 до 50 нм в зависимости от условий взрыва. Выход фракции нанопорошка с размером частиц ~ 15 нм составил < 10 %, а для диаметра частиц около 50 нм возрастает до 12 %. Никель является металлом с низкой энергией окисления, составляющей 0,66 от его энергии сублимации. Поэтому в области значений введенной в проводник энергии $e/e_c < 1$ приемлемый выход нанофракции (~ 25 %) был получен при повышении концентрации кислорода (до 30 об. %).

5.2. Продукты электрического взрыва проводников в воде

Вода по отношению к алюминию более агрессивна, чем кислород, так как протоны, образующиеся при ее диссоциации, способны преодолевать пассивирующие оксидные покрытия на металле. Оксид алюминия, образующийся при окислении алюминия газообразным кислородом атмосферы, имеет удельный объем Δv , близкий к удельному объему исходного металла. При реакции с водой формирование гидроксида алюминия связано с увеличением объема Δv на 30 % в сравнении с алюминием, то есть пленки гидроксидов не являются защитными. Кроме того, процесс окисления может сопровождаться интенсивным выделением водорода, который разрыхляет и разрушает образующиеся продукты окисления. Этот своеобразный химико-механический эффект способствует переходу окисления из диффузного режима в кинетический.

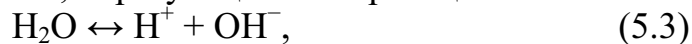
Дисперсные порошки алюминия со среднеповерхностным диаметром частиц 10–100 мкм при относительно медленном взаимодействии с водой образуют гидроксид алюминия, при этом степень их превращения не превышает 20 % [3]. Схема превращений гидроксида алюминия при нагревании представляет следующую последовательность веществ:



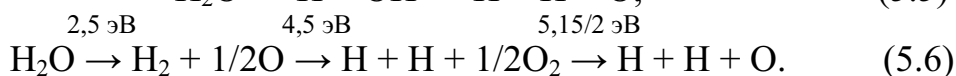
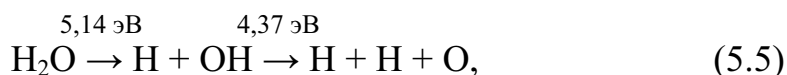
Для нанодисперсных порошков алюминия взаимодействие с водой сопровождается саморазогревом частиц – превышением температуры окисляющихся частиц относительно температуры окружающей среды, связанным с малыми размерами частиц. При низкотемпературном окислении водой НП алюминия (при температуре 60–100 °С), полученных в газообразном аргоне и пассивированных медленным окислением воздухом, за счет саморазогрева реализуются условия, при которых возможно образование следующих фаз: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AlOOH, аморфный оксид алюминия. Для таких порошков характерны высокие степени превращения (до 100 %). Получение нанопорошков алюминия, охлаждение и их пассивирование приводит к снижению их активности в реакции с водой.

Окисление НП металлов водой в процессе электрического взрыва непосредственно в воде [13] позволило изучить реакционную способность еще горячих «непассивированных» частиц.

Существует множество точек зрения о промежуточных продуктах, образующихся при окислении металлов в воде [3, 13]. Возможен гидридный механизм окисления металлов в воде. Окисляющими агентами в воде могут быть H_2O и H^+ , образующиеся по реакциям:



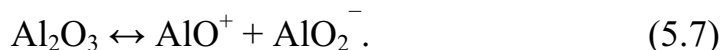
При диссоциации и ионизации водяного пара образуются атомы и ионы, электроны, парциальное давление и энергия которых определяются атомарной компонентой. При тепловой диссоциации вероятны два механизма:



При температурах до 1500 К в продуктах диссоциации водяного пара можно учитывать только три компонента: H_2 , O_2 и OH^- . Атомарные Н и О в продуктах диссоциации появляются при температуре ~ 2000 К. С повышением давления степень диссоциации водяного пара снижается.

Таким образом, в зависимости от условий, вода как окислитель может давать различные окисляющие агенты (5.3–5.6).

Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. Оценка температуры горения алюминия в парах воды при подводном электровзрыве алюминиевой проволоки дает величину ~ 3000 К. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия Al_2O_3 до оксидов AlO и Al_2O . Ниже 3000 К степень диссоциации Al_2O_3 составляет менее 1 %. По данным экспериментов, оксид алюминия Al_2O_3 при плавлении (при $T > 3000$ К) распадается на ионы по схеме:



Исследование состава продуктов электрического взрыва алюминиевых проводников представлено в работах [3, 13]. Основным конечным продуктом электрического взрыва алюминиевых проводников в воде при $e/e_c > 1,0$ является низкотемпературная модификация $\gamma-Al_2O_3$. При значениях $e/e_c < 1,0$ эффективно происходит образование гидроксида алюминия $Al(OH)_3$. Содержание оксидно-гидроксидных соединений алюминия в продуктах электровзрыва, определенное с помощью метода радиационного зондирования и дериватографических исследований, представлено в табл. 5.1. В продуктах ЭВП присутствует фаза металлического алюминия. На кривой зависимости содержания остаточного алюминия от введенной энергии (рис. 5.6) наблюдается резкое его уменьшение в области $e/e_c = 0,9-1,1$. Аналогичные зависимости наблюдались ранее при ЭВП в газах и объясняются наличием двух механизмов образования частиц: диспергированием жидких проводников и конденсацией из паровой фазы. При $e/e_c > 1,0$ резко увеличивается доля металла, переходящего в газовую фазу. При этом реакционная способность частиц возрастает. Наличие дуговой стадии приводит к полному окислению алюминия.

Таблица 5.1

Содержание оксида и гидроксида алюминия в продуктах электрического взрыва алюминиевых проводников в воде

№ п/п	e/e_c	Соотношение оксидно-гидроксидной фазы, %	
		Al_2O_3	$Al(OH)_3$
1	0,55	25	75
2	1,20	80	20

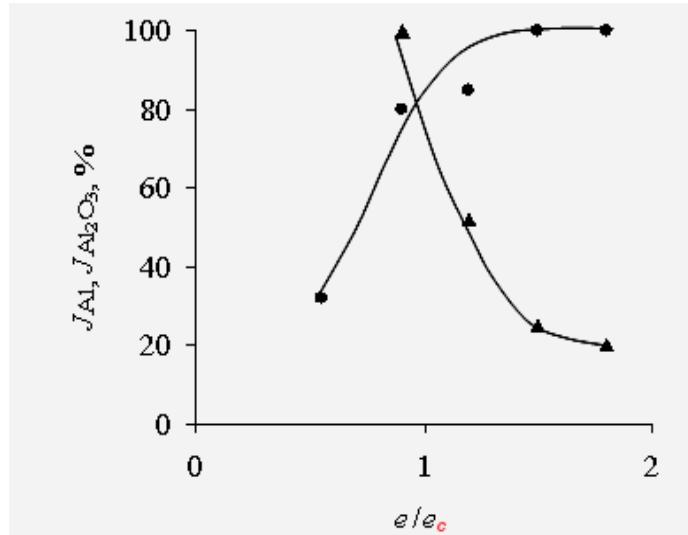


Рис. 5.6. Зависимость интенсивностей 100%-х рефлексов фаз Al (▲) и γ - Al_2O_3 (●) от величины введенной в проводник энергии

6. ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

Для получения порошков металлов взрывная камера заполняется инертным газом. Для получения порошков соединений металлов с неметаллами (оксидов, нитридов, карбидов и др.) взрывная камера заполняется химически активным газом. Выход химических соединений регулируется в широком диапазоне значений, что дает возможность получать композиционные нанопорошки со сложным составом отдельных частиц.

Анализ реализованных возможностей получения нанопорошков методом ЭВП позволил выделить следующие процессы.

1. Получение нанопорошков металлов с пониженной рентгеновской плотностью. При электровзрыве металлов, не обладающих полиморфизмом (алюминий, медь), происходит смещение атомов в кристаллической решетке относительно их положения равновесия. Например, для алюминия рентгеновская плотность понижена в среднем на 0,2 %, что соответствует нагреву массивного алюминия на 70 °С. При ЭВП из металлов, обладающих полиморфизмом (вольфрам, титан, железо), формируются высокотемпературные модификации, имеющие пониженную рентгеновскую плотность (β -W, β -Ti, γ -Fe).

2. Получение нанопорошков сплавов Fe-Ni, Pb-Sn, Cu-Zn. Нанопорошки при этом имеют сложный фазовый состав, зависящий от величины

введенной в проводник энергии. Наблюдается обогащение поверхностных и приповерхностных слоев частиц более легколетучим компонентом.

3. Получение интерметаллидов. При совместном электровзрыве алюминиевых и медных проводников формируются интерметаллиды Cu_9Al_4 и CuAl_2 . Максимальный выход интерметаллидов наблюдается при нулевом расстоянии между проводниками. При электровзрыве алюминиевых и железных проводников были получены интерметаллиды FeAl , Fe_3Al .

4. Получение карбидов металлов при ЭВП из вольфрама, титана, тантала в углеводородсодержащих средах.

5. Получение нанопорошков оксидов и нитридов металлов при ЭВП (алюминий, титан, медь) в химически активных средах, содержащих кислород и азот, соответственно, а также нанопорошков композиций, например $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}$.

Возможные варианты получения различных нанопорошков в зависимости от материала проводника и вида окружающей среды представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Фазовый состав НП, получаемых методом ЭВП

Материал взрываемого проводника	Окружающая среда	Конечные продукты ЭВП
Al	Ar	Al
Cu	Ar	Cu
W	Ar, H ₂	α -W, β -W
Ti	Ar	α -Ti, β -Ti
Fe	CO(H ₂)	α -Fe, β -Fe
W	C ₂ H ₂ +Ar, CH ₄ +Ar, C ₆ H ₆ ,	α -W, β -W, W ₂ C, WC _{1-x} ,
W	C ₁₀ H ₂₂	WC _{1-x}
W	парафин	WC
Al	C ₁₀ H ₂₂	Al ₄ C ₃ , Al
Ta	CH ₄ +Ar	TaC, α -Ta ₂ C, α -Ta
Ti	CH ₄ +Ar	β -Ti, TiC
Fe-Ni	Ar	α -Fe, γ -Fe, Ni
Pb-Sn	Ar	α -Pb, α -Sn
Cu-Zn	Ar	α -фаза латуни
Cu+Fe	Ar	Твердые растворы Cu-Fe, Cu, Fe
Cu+Al	Ar+H ₂	Al, Cu, CuAl ₂ , Cu ₉ Al ₄
Fe+Al	Ar	Al, α -Fe, γ -Fe, Fe ₂ Al ₅ , Fe ₃ Al, FeAl
Al	O ₂ +Ar,	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Al
Al	H ₂ O	Al, Al(OH) ₃ , γ -Al ₂ O ₃
Al(Y ₂ O ₃)	N ₂	AlN, Y ₂ O ₃ , Al
Al(B)	Ar	Al, AlB ₂
Ti	H ₂ O	TiO ₂ , Ti ₂ O ₃
Fe	H ₂ O	FeO, Fe
Cu	H ₂ O	Cu ₂ O, CuO, Cu

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7.1. Описание экспериментальной установки

Установка УДП-4 предназначена для получения нанопорошков металлов и химических соединений методом электрического взрыва проводника в газовой среде. Установка состоит из блока питания, технологического блока и дополнительного оборудования.

Комбинированная схема установки представлена на рис. 7.1.

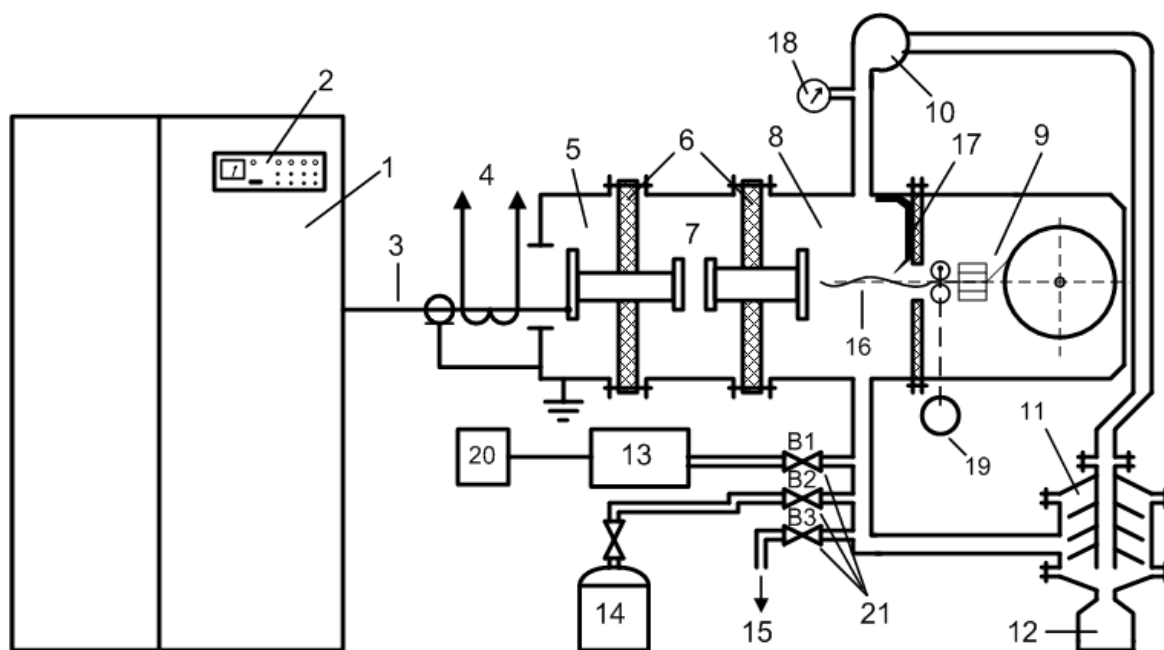


Рис. 7.1. Комбинированная схема установки:

- 1 – блок питания установки; 2 – пульт управления; 3 – высоковольтные кабели; 4 – токовый шунт; 5 – камера высоковольтного ввода; 6 – проходные изоляторы; 7 – разрядник; 8 – взрывная камера; 9 – механизм подачи проводника; 10 – вентилятор; 11 – фильтр-уловитель нанопорошка; 12 – сборник нанопорошка; 13 – форвакуумный насос; 14 – баллон с газом; 15 – трубопровод для сброса газа в вытяжную вентиляцию; 16 – взрывающийся проводник; 17 – заземленный электрод; 18 – мановакуумметр; 19 – двигатель механизма подачи проводника; 20 – пульт управления форвакуумным насосом; 21 – газовые краны

Блок питания выполнен в виде шкафа с металлическими стенками и дверьми, оснащенными блокировкой. Он включает в себя высоковольтный зарядный преобразователь (ВЗП), емкостной накопитель энергии (ЕНЭ), пульт управления (ПУ).

ВЗП предназначен для заряда емкостного накопителя энергии при постоянном уровне мощности и высоким КПД. ВЗП конструктивно разбит на ряд блоков и расположен в нижней секции шкафа.

ЕНЭ представляет собой конденсаторную батарею, собранную из 4–8 конденсаторов типа ИК-100-0.4-УХЛ4, соединенных параллельно. Соединение ЕНЭ с технологическим модулем осуществлено с помощью 8 кабелей типа РК-50-11-11, длиной примерно 4 м.

ПУ выполнен в виде встроенного в шкаф блока или в виде выносного пульта, что позволяет установить его в любом удобном для обслуживания установки месте. На лицевой панели пульта управления размещены кнопки включения и выключения питающего напряжения блока питания и электродвигателей установки, а также органы управления и контроля зарядного преобразователя (рис. 7.2).

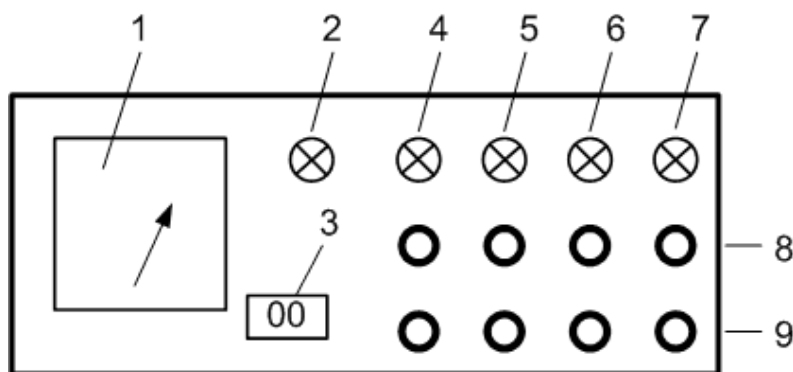


Рис. 7.2. Пульт управления установкой:

- 1 – указатель зарядного напряжения; 2 – индикатор контроля заряда;
- 3 – декадный переключатель для задания величины зарядного напряжения;
- 4 – индикатор включения заряда; 5 – индикатор включения сети;
- 6 – индикатор включения подачи проводника; 7 – индикатор включения вентилятора циркуляции рабочего газа; 8 – кнопки «ПУСК»; 9 – кнопки «СТОП»

На лицевой панели пульта управления размещены органы управления и контроля зарядного преобразователя, а также кнопки управления электродвигателями установки. Кнопкой «ПУСК СЕТЬ» осуществляется подача напряжения на преобразователь, при этом начинает светиться индикатор. При нажатии на кнопку «СТОП СЕТЬ» прекращается подача напряжения на ВЗП. При нажатии кнопки «ПУСК ВЕНТИЛ» включается двигатель вентилятора циркуляции рабочего газа, при этом начинает светиться соответствующий светодиод. Декадный переключатель служит для задания на выходе ВЗП величины высокого напряжения. При нажатии на кнопку «ПУСК ЗАРЯД» происходит заряд конденсаторов, о чем свидетельствует свечение светодиода. Контроль зарядного напряжения осуществляется по микроамперметру, проградуированному в киловольтах. Кнопка «СТОП ЗАРЯД» позволяет отключить зарядное напряжение. Кнопки «ПУСК ПОДАЧА» и «СТОП ПОДАЧА» позволяют включать и выключать двигатель подачи проводника, при этом, соответственно, светится или не светится светодиодный индикатор.

Технологический блок включает монтажную стойку, электро-взрывной модуль, систему циркуляции газа, фильтр-уловитель нанопорошка, сборник нанопорошка, манометр.

Электровзрывной модуль предназначен для взрыва проводников и сбора получающегося порошка и состоит из взрывной камеры с механизмом подачи, разрядника и кабельного ввода. Подача проводника осуществляется с помощью электродвигателя, управляемого с помощью пульта управления.

Дополнительное оборудование включает вакуумный насос, баллоны с газами, бокс для пассивации порошка, трубопроводы.

7.2. Расчет энергетических характеристик электрического взрыва проводников

Для расчета энергетических характеристик электровзрыва используется стандартная методика, описанная в статье [71]. Энергия, введенная в проводник, определяется по формуле:

$$W(t_n) = U_0 \int_0^{t_n} i(t) dt - \frac{[\int_0^{t_n} i(t) dt]^2}{2C} - \frac{Li^2(t_n)}{2} - R_k \int_0^{t_n} i^2(t) dt, \quad (7.1)$$

где t_n – длительность первого импульса тока; U_0 – зарядное напряжение емкостного накопителя энергии; C – емкость емкостного накопителя энергии; L – индуктивность контура; R_k – активное сопротивление контура.

Индуктивность и активное сопротивление контура находим по формулам:

$$L = \frac{T^2}{(4\pi^2 + \ln^2 \Delta)C}, \quad (7.2)$$

$$R_k = \frac{2T \ln \Delta}{(4\pi^2 + \ln^2 \Delta)C}, \quad (7.3)$$

где $\ln \Delta$ – логарифмический декремент колебаний тока; T – период колебаний тока в LC-контуре.

7.3. Опыт короткого замыкания. Расчет параметров контура и масштаба тока

Период колебаний тока в LC-контуре и логарифмический декремент колебаний тока определяется экспериментальным путем из опыта короткого замыкания. Для того чтобы осуществить опыт короткого замыкания, высоковольтный и заземленный электрод соединяют между собой медным проводником, имеющим сечение 1–1,5 мм². Сначала

производится заряд емкостного накопителя энергии до 10–12 кВ. Зарядное напряжение емкостного накопителя при этом контролируется с помощью электростатического киловольтметра. Затем осуществляют коммутацию цепи с помощью специальной штанги в камере разрядника. Осциллограф при этом должен находиться в ждущем режиме однократного запуска и подключен к токовому шунту установки. Период колебаний тока T в LC-контуре и амплитуды сигнала тока A_1 и A_2 измеряются по осциллограмме тока.

Декремент затухания вычисляется по формуле

$$\Delta = \frac{A_1}{A_2}, \quad (7.4)$$

где A_1 и A_2 – амплитуды сигнала тока первого и второго полупериода, соответственно.

Масштаб тока S вычисляется по формуле:

$$S = \frac{(A_1 + A_2)k_{осл}T\Delta^{3/4}}{2\pi CU_0K_u(1 + \Delta^{1/2})}, \quad (7.5)$$

где $k_{осл}$ – коэффициент ослабления ослабителя; K_u – поправочный коэффициент для киловольтметра.

7.4. Калькуляция энергии, введенной в проводник

Для расчета энергии, введенной в проводник, используется программа «Энергия ЭВП», реализованная в табличном процессоре MS Excel.

1. Необходимо ввести следующие значения параметров в ячейки табличного процессора: U_0 – зарядное напряжение емкостного накопителя энергии; C – величина емкости емкостного накопителя энергии; L – индуктивность контура; d – диаметр проводника; l – длина проводника; E_s – удельная энергия сублимации металла проводника; S – масштаб тока.

2. После проведения регистрации сигнала тока с помощью запоминающего цифрового осциллографа в колонки А и В вводятся значения тока для каждого момента времени: в колонку А вводятся значения времени с шагом 5–20 нс, а в колонку В – значения тока для этих моментов времени в вольтах.

3. Длина вводимой осциллограммы тока должна быть несколько большей, чем время взрывного разрушения проводника t_n (на 300–500 нс).

4. Момент времени t_n определяется по осциллограмме тока на экране осциллографа как точка перегиба, либо из условия равенства нулю производной тока dI/dt , которая меняет свое отрицательное значение на положительное в этой точке. Значение производной dI/dt отображается в колонке К табличного процессора.

5. Значение тока в проводнике в килоамперах отображается в колонке С табличного процессора. Для расчета значения тока используется коэффициент S, величина которого вводится в ячейку G6.

6. В колонке D отображаются значения I^2 , а в колонке E – интеграл тока.

7. В колонке F отображаются значения интеграла от квадрата тока по времени.

8. Значения введенной энергии для каждого момента времени рассчитываются в столбце G табличного процессора, а в столбце H – сглаженные значения величины введенной энергии.

7.5. Определение среднеповерхностного диаметра частиц

Одной из величин, характеризующих порошковые материалы, является удельная поверхность $S_{уд}$ [72]. Величину $S_{уд}$ получаемых нанопорошков можно определить методом низкотемпературной адсорбции азота. Этот метод основан на теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (метод БЭТ) [73]. Суть классической методики БЭТ сводится к измерению объема газообразного азота, адсорбированного твердым телом при температуре жидкого азота. Измерения проводятся на вакуумной адсорбционной установке, образец нанопорошка при этом помещается в ампулу. Перед измерением установку вакуумируют. Затем в специальный резервуар с известной емкостью впускают азот, количество которого определяется путем измерения давления. Ампулу с нанопорошком погружают в жидкий азот, и затем азоту из резервуара открывают доступ к высокодисперсному адсорбенту. По достижении адсорбционного равновесия из вновь установившихся значений давления вычисляют количество азота, оставшегося неадсорбированным. Количество поглощенного газа представляет собой разность между числом миллимолей введенного в резервуар емкости газа и остаточного количества газа.

Цикл операций повторяется несколько раз при возрастающих значениях давления газа. На основании полученных данных строится изотерма адсорбции $V = f(P)$. Далее вычисляется значение удельной поверхности:

$$S_{уд} = \frac{V_m N_A \sigma}{M} \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (7.6)$$

где V_m – объем газа, соответствующий образованию монослоя. Размерность V_m – грамм адсорбата / грамм твердого тела; N_A – число Авогадро; σ – площадь одной молекулы азота, принимаемая при расчете равной 16.2 \AA^2 ; M – молекулярный вес адсорбата, г.

Используя величину $S_{уд}$, можно рассчитать значение среднеповерхностного диаметра d_{cp} частиц порошка с помощью простого выражения:

$$d_{cp} = \frac{6}{\rho_m S_{уд}}, \quad (7.7)$$

где ρ_m – плотность материала исследуемого нанопорошка, г/см³. Для каждого образца необходимо выполнить пять измерений величины удельной поверхности, а затем найти ее среднюю величину.

7.6. Методика определения металлического алюминия в нанопорошках

Определить содержание металлического алюминия в нанопорошках можно несколькими способами. Наиболее экспрессным из них является волюмометрический анализ. Суть метода заключается в растворении алюминия в растворах соляной кислоты и определении объема выделившегося водорода [74].

Анализируемый образец (~0,1 г), закрепленный в держателе, подводят под перевернутый мерный цилиндр с делениями, укрепленный в лапке штатива и полностью заполненный 5%-м раствором NaOH.

В результате реакции между Al и раствором выделяется водород, вытесняющий раствор NaOH из пробирки. Расчет содержания металла определяется, исходя из реакции



Согласно данной реакции 10 мг алюминия выделяют 12,45 мл водорода. После окончания процесса объем выделившегося газа становится постоянным. Затем необходимо произвести измерения объема выделившегося водорода. При расчете учитывается барометрическое давление и температура окружающей среды во время опыта.

Для расчета массы выделившегося водорода следует вычислить парциальное давление выделившегося газа:

$$P = P_{атм} - P_{воды}, \quad (7.8)$$

где $P_{атм}$ – атмосферное давление во время опыта, мм рт. ст.; $P_{воды}$ – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт. ст.

Объем водорода рассчитывают, используя уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$V_0 = \frac{P * V * T_0}{P_0 * T}, \quad (7.9)$$

где P – парциальное давление выделившегося водорода, мм рт. ст.; V – объем водорода в цилиндре, мл; T – температура опыта, К; $T_0 = 273$ К; $P_0 = 760$ мм рт. ст.

По уравнению Менделеева–Клапейрона находят массу выделившегося водорода:

$$g = \frac{P * V_0 * M}{R * T}, \quad (7.10)$$

где M – молекулярный вес водорода ($M = 2$); R – газовая постоянная ($R = 8,314$).

Затем по объему выделившегося водорода определяют массу металлического алюминия в навеске образца. Суммарная погрешность определения металлического алюминия в образцах не превышает ± 1 %.

7.7. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) основан на свойстве дифракции рентгеновских лучей, отражаемых определенными плоскостями кристаллических веществ. При используемой системе облучения образца кристаллического вещества рентгеновским излучением и приеме отраженного сигнала получают рефлексы отраженного излучения в зависимости от угла падения рентгеновского луча на исследуемый образец. Получаемый при этом набор рефлексов отраженного излучения будет характеризовать определенную кристаллическую структуру и соответствующее ей вещество [42].

Необходимым условием возникновения дифракционного эффекта является выполнение уравнения Вульфа–Брегга:

$$2 * d * \sin \theta = n * \lambda, \quad (7.11)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; θ – угол падения рентгеновского луча, град; $n = 1, 2, 3$ (целое число длин волн); λ – длина волны рентгеновского луча, Å (для $\text{CuK}\alpha$ -излучения $\lambda = 1,5418$ Å).

Рентгенофазовый анализ нанопорошков осуществляется на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении трубки БСВ-24 ($2\theta = 10$ – 90 град). Скорость съемки составляла 2–4 град/мин, напряжение анод-катод 30–40 кВ, анодный ток 15–25 мА. Дифракционная картина записывается самопишущим потенциометром типа КСП-4 или же с помощью компьютера, подключенного к дифрактометру, создается файл данных. При обработке рентгенограмм применяются стандартные методики [5] с использованием компьютерной программы PCPDFWIN version 1.3, которая использует базу данных JSPDS – *International Centre for Diffraction Data*.

7.8. Лабораторная работа № 1. «Исследование свойств нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника»

Цель работы: закрепить теоретические знания по электрическому взрыву проводников, познакомиться с технологией получения порошков металлов методом электрического взрыва проводников. Научиться изменять свойства синтезируемых нанопорошков путем регулирования величины энергии, введенной в проводник.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Возьмите алюминиевую проволоку диаметром 0,3–0,35 мм и намотайте 100–150 г проволоки на специальную катушку от механизма подачи проводника. Предварительно проволока должна быть очищена и обезжирена на специальном устройстве для подготовки проводника.

2. Установите расстояние между высоковольтным и заземленным электродом – 80 мм. Измерьте диаметр алюминиевой проволоки с помощью микрометра.

3. Подсчитайте величину емкости C емкостного накопителя энергии. Для этого отключите установку от сети с помощью рубильника, наложите переносное заземление на емкостной накопитель энергии и перепишите измеренные значения емкости с каждой конденсаторной батареи. Затем путем сложения этих емкостей найдите величину емкости C емкостного накопителя энергии.

4. Рассчитайте величину энергии сублимации отрезка взрываваемой проволоки по формуле

$$W_s = \pi \frac{d^2}{4} l e_s \rho, \quad (7.12)$$

где d – диаметр проводника, мм; l – длина проводника, мм; e_s – удельная энергия сублимации алюминия, 12208 Дж/г; ρ – плотность алюминия, $2,7 \cdot 10^{-3}$ г/мм³.

5. Рассчитайте значения зарядных напряжений U_0 емкостного накопителя энергии, используя пять разных значений коэффициента $K_{зп}$, по формуле

$$U_0 = \sqrt{\frac{2K_{зп}W_s}{C}}, \quad (7.13)$$

где $K_{зп}$ – коэффициент запасенного перегрева ЭВП.

Для эксперимента используем пять значений $K_{зп}$: 1; 1,3; 1,7; 2,2; 2,9. Условия эксперимента вносим в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Условия и результаты эксперимента

№ п/п	C, мкФ	L, мкГ	d, мм	l, мм	W _s , Дж
1	2	3	4	5	6
1					
.....					
5					

Продолжение табл. 7.1

K _{зп}	U ₀ , кВ	W, Дж	W/W _s	S _{уд} , м ² /Г	d _{ср} , нм	Содержание металлического алюминия Ψ, %
7	8	9	10	11	12	13

6. Проведите опыт короткого замыкания согласно пункту 7.3 и рассчитайте параметры контура R_к и L по формулам 7.2 и 7.3, а также масштаб тока S – по формуле 7.5.

7. Перед приготовлением каждого образца нанопорошка алюминия предварительно необходимо установить зазор в разряднике, обеспечивающий устойчивое возникновение разряда для данного зарядного напряжения U₀. Для этого необходимо сделать следующее:

а) соедините между собой высоковольтный и заземленный электрод медным проводником сечением 2–3 мм²;

б) установите путем вращения по резьбе одного из электродов расстояние L_р между высоковольтным и заземленным электродами согласно табл. 7.2;

Таблица 7.2

Приблизительное расстояние между электродами разрядника, соответствующее зарядному напряжению U₀

U ₀ , кВ	30	28	26	24	22	20	18	16
L _р , мм	8,3	8,0	7,2	6,5	5,5	5,0	4,5	4

в) снимите переносное заземление с емкостного накопителя энергии, включите рубильник подачи питания на установку, затем нажмите кнопку «ПУСК СЕТЬ». При этом должен засветиться соответствующий светодиодный индикатор;

г) на декадном переключателе пульта управления задайте величину зарядного напряжения U_0 , соответствующую данной экспериментальной точке;

д) нажмите кнопку «ПУСК ЗАРЯД». При этом должен засветиться соответствующий светодиодный индикатор. Если при этом не последовали разряды, значит зазор между электродами несколько больше требуемого и его надо уменьшить путем вращения по резьбе одного из электродов;

е) если же разряды последовали, то нажмите кнопку «СТОП ЗАРЯД», задайте на декадном переключателе пульта управления величину напряжения, на 2 кВ меньшую величины U_0 . Нажмите кнопку «ПУСК ЗАРЯД». Если разрядов не происходит, то зазор в разряднике установлен правильно и можно приступать к наработке экспериментальных образцов нанопорошка. Если разряды происходят, то необходимо немного уменьшить зазор в разряднике и повторить процедуру регулировки до тех пор, пока разряды исчезнут при уменьшении зарядного напряжения на 2 кВ от U_0 . При этом искровой разряд в промежутке разрядника при напряжении U_0 должен происходить устойчиво;

ж) каждый раз при изменении зазора в разряднике необходимо выключать установку и накладывать переносное заземление на емкостной накопитель энергии;

з) после настройки зазора в разряднике отключите установку (кнопка «СТОП СЕТЬ», а затем отключите рубильник подачи питания на установку и наложите переносное заземление на емкостной накопитель энергии.

8. Уберите закоротку между высоковольтным и заземленным электродом.

9. Установите катушку с проволокой в механизм подачи установки. Пропустите проволоку между валками механизма подачи и выведите ее конец во взрывную камеру. Добейтесь ровной подачи проволоочки в центр высоковольтного электрода путем вращения узла деформации проводника.

10. Надежно соедините кожух механизма подачи проводника струбцинами и закройте крышками операционные окна взрывной камеры и камеры разрядника.

11. Включите вытяжную вентиляцию комнаты.

12. Закройте вентили В1, В2 и В3 (рис. 7.1).

13. Включите форвакуумный насос кнопкой «ПУСК НАСОС» на пульте управления насосом и откройте вентиль В1.

14. Когда стрелка мановакуумметра достигнет положения -1 , закройте вентиль В1 и отключите форвакуумный насос кнопкой «СТОП НАСОС» на пульте управления насосом.

15. Откройте вентиль В2 и заполните установку аргоном до давления 1,5 атм, а затем закройте вентиль В2.
16. Снимите переносное заземление с емкостного накопителя энергии и включите рубильник подачи питания на установку.
17. Нажмите на кнопку «ПУСК СЕТЬ».
18. На декадном переключателе пульта управления задайте величину U_0 , соответствующую данной экспериментальной точке.
19. Включите вентилятор циркуляции газа путем нажатия кнопки «ПУСК ВЕНТ».
20. Запустите механизм подачи проводника путем нажатия кнопки «ПУСК ПОДАЧА». При этом должны последовать через равные промежутки времени звуки от взрывов проводника.
21. Снимите три осциллограммы тока, используя цифровой запоминающий осциллограф, и рассчитайте по ним величины энергий, введенных в проводник W_s , согласно пункту 7.4. Найдите среднее значение введенной энергии W_s по трем рассчитанным значениям и внесите его в табл. 7.1.
22. Через 10–15 минут работы установки отключите ее путем нажатия кнопки «СТОП ПОДАЧА» и «СТОП ЗАРЯД».
23. Через 10 минут после отключения установки отключите вентилятор циркуляции газа путем нажатия кнопки «СТОП ВЕНТ».
24. Отключите установку «СТОП СЕТЬ», отключите рубильник подачи питания на установку и наложите переносное заземление на емкостной накопитель энергии.
25. Стравите газ из установки путем открытия вентиля В3. После того как стрелка мановакуумметра достигнет положения 0, закройте вентиль В3.
26. Отсоедините сборник нанопорошка путем вращения ручки прижимной ступицы и сразу накройте его специальной крышкой для предотвращения попадания атмосферного воздуха.
27. Поместите сборник с нанопорошком в специальный бокс для пассивации и пересыпьте нанопорошок в полиэтиленовый мешок. Операцию по пересыпке нанопорошка необходимо проводить в атмосфере аргона.
28. Установите и закрепите сборник нанопорошка на установку и продолжайте наработку экспериментальных образцов нанопорошка алюминия при других значениях U_0 .
29. После приготовления экспериментальные образцы нанопорошка алюминия остаются в боксе и пассивируются в атмосфере аргона в течение трех суток, а затем – анализируются.
30. Результаты анализов (удельную поверхность нанопорошков – $S_{уд}$, среднеповерхностный диаметр частиц порошка – d_{cp} и содержание металлического алюминия в нанопорошке – Ψ) занести в табл. 7.1.

31. Постройте графики зависимости среднеповерхностного диаметра частиц d_{cp} и содержания металлического алюминия Ψ от величины удельной энергии, введенной в проводник W/W_s .

Содержание отчета

1. Титульный лист, оформленный в соответствии с установленными требованиями.
2. Цель выполнения работы.
3. Приведите комбинированную схему установки.
4. Приведите порядок расчета параметров контура, масштаба тока и калькуляции энергии, введенной в проводник.
5. Приведите табл. 7.1 с условиями и результатами эксперимента.
6. Приведите зависимости $d_{cp} = f(W/W_s)$ и $\Psi = f(W/W_s)$.
7. В письменном виде приведите анализ зависимостей $d_{cp} = f(W/W_s)$ и $\Psi = f(W/W_s)$, сделайте выводы.
8. Отчет оформляется один на бригаду студентов.
9. Оформление текста отчета по лабораторной работе выполняется в соответствии с требованиями СТО ТПУ 2.5.01–2006.

Контрольные вопросы

1. Почему разрушается металлический проводник при пропускании через него мощного импульса тока?
2. Как определить момент времени t_n , соответствующий началу взрывного разрушения проводника?
3. Какие модели разрушения металлического проводника при ЭВП вам известны. Каковы их основные характеристики?
4. Какие факторы оказывают влияние на дисперсность металлических нанопорошков, полученных методом ЭВП?
5. Какие режимы электрического взрыва проводников вам известны по отношению скорости ввода энергии в проводник? Каковы основные характеристики этих режимов?

7.9. Лабораторная работа № 2. «Определение параметров химической активности нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника»

Цель работы: научиться определять параметры химической активности алюминиевых нанопорошков, используя метод термического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Параметры активности нанопорошка алюминия

Термический анализ включает в себя термогравиметрию (ТГ), дифференциальную термогравиметрию (ДТГ), дифференциально-

термический анализ (ДТА). Термогравиметрия регистрирует изменение массы образца во времени при заданной скорости нагрева или же при постоянной температуре. Дифференциальная термогравиметрия регистрирует производную изменения массы во времени. Метод дифференциально-термического анализа основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, являющегося эталоном. Регистрируется разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образцов с постоянной скоростью. В силу того что образец и эталон находятся в одинаковых температурных условиях, измеряемая разность температур будет определяться физико-химическими процессами в образце.

В настоящей лабораторной работе для термического анализа используется дериватограф марки Q-1500 D. Одновременно регистрируются три параметра – Т, ТГ, ДТА. Нагрев проводится до выбранной температуры с определенной скоростью нагрева исследуемых образцов ($^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). На рис. 7.3 приведена дериватограмма нанопорошка алюминия.

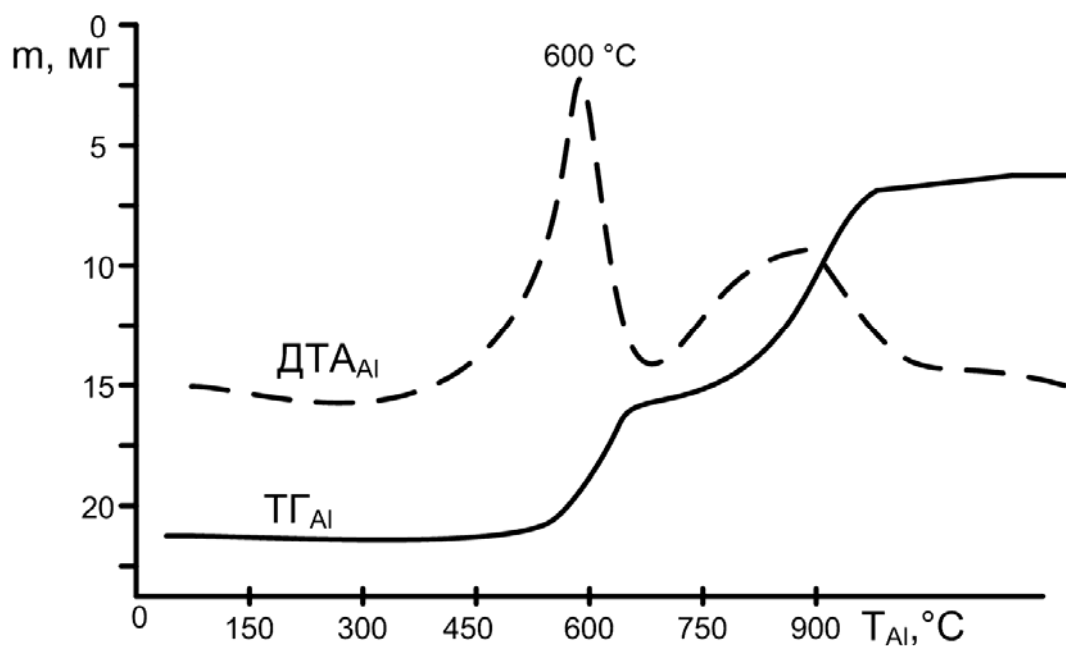


Рис. 7.3. Дериватограмма образца нанопорошка алюминия:
 TГ_{Al} – изменение массы образца во времени, мг; ДТА_{Al} – зависимость выделения
 теплоты во время нагрева; скорость нагрева – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; атмосфера – воздух

На основе данных термогравиметрического анализа оценивалась реакционная способность нанопорошков по следующим параметрам: температура начала окисления ($t_{\text{но}}, ^{\circ}\text{C}$), степень окисленности (отношение массы окисленного металла к массе исходного металла в образце – $\alpha, \%$), максимальная скорость окисления металла (изменение массы образца в минуту – $V_m, \text{мг}/\text{мин}$). Тепловой эффект ($Q, \text{кДж}/\text{г}$) реакции

окисления нанопорошков определяется методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью термоанализатора SDT Q 600.

За температуру начала окисления, согласно термогравиметрической зависимости (ТГ), принималась температура начала увеличения массы. Степень окисленности определялась также по зависимости ТГ: прирост массы образца в процессе окисления пересчитывали на массу окисленного металла, которую относили к массе исходного металла в образце. Максимальная скорость окисления металла определялась также по ТГ как наиболее быстрое изменение массы образца в определенном температурном интервале.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Для исследования химической активности используются экспериментальные образцы нанопорошка алюминия, полученные в ходе выполнения лабораторной работы № 1.

2. Внесите исходные данные в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Условия и результаты эксперимента

№ п/п	C, мкФ	L, мкГ	d, мм	l, мм	W _s , Дж	K _{зп}	U ₀ , кВ	W, Дж	W/W _s	S _{уд} , м ² /Г
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1										
.....										
5										

Продолжение табл. 7.3

d _{ср} , нм	содержание металлического алюминия Ψ, %	Температура начала окисления t _{но} , °С	Степень окисленности α, %	Максимальная скорость окисления V _m , мг/с	Тепловой эффект реакции, Q, кДж/г
12	13	14	15	16	17

3. Проведите термический анализ нанопорошков алюминия на дериватографе Q-1500 D при следующих параметрах: масса навески – 50 мг; скорость нагрева – 10 °С/мин; нагрев – до 950 °С; атмосфера – воздух.

4. По кривым ТГ определите температуру начала окисления образцов нанопорошка, используя метод Пилояна [75].

5. Определите степень окисленности образцов по формуле:

$$\alpha = \frac{M_{ок}}{M_{исх}} \cdot 100 \%, \quad (7.14)$$

где $M_{исх}$ – вес исходной навески НП алюминия, а $M_{ок}$ – вес навески после ее окисления в процессе термического анализа.

6. Определите максимальные скорости окисления образцов нанопорошка. Для этого на кривой ТГ найдите участок наиболее быстрого изменения веса образцов. Используя метод Пилюяна, находим проекцию этого отрезка на шкалу изменения веса и определяем прирост веса образца Δm .

7. По проекции отрезка на шкалу температур определяем интервал температур ΔT , соответствующий этому отрезку. Зная скорость нагрева S , определим временной интервал $t_{от}$, соответствующий этому отрезку, по формуле

$$t_{от} = \frac{\Delta T}{S}. \quad (7.15)$$

8. Определим максимальную скорость окисления по формуле

$$V_m = \frac{\Delta m}{t_{от}}. \quad (7.16)$$

9. Внесите рассчитанные данные в табл. 7.3.

10. С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии определите тепловые эффекты окисления для всех образцов и внесите их в табл. 7.3.

11. По данным табл. 7.3 постройте зависимости параметров активности $t_{но}$, α , V_m и Q от величины удельной энергии W/W_s , введенной в проводник.

12. По данным табл. 7.3 постройте зависимости параметров активности $t_{но}$, α , V_m и Q от величины среднеповерхностного диаметра частиц $d_{ср}$.

Содержание отчета

1. Титульный лист, оформленный в соответствии с установленными требованиями.
2. Цель выполнения работы.
3. Приведите табл. 7.3 с условиями и результатами эксперимента.
4. Приведите зависимости $t_{но} = f(W/W_s)$, $\alpha = f(W/W_s)$ и $V_m = f(W/W_s)$.
5. Приведите зависимости $t_{но} = f(d_{ср})$, $\alpha = f(d_{ср})$ и $V_m = f(d_{ср})$.

6. В письменном виде приведите анализ зависимостей $t_{\text{но}} = f(W/W_s)$, $\alpha = f(W/W_s)$, $V_m = f(W/W_s)$, $t_{\text{но}} = f(d_{\text{cp}})$, $\alpha = f(d_{\text{cp}})$ и $V_m = f(d_{\text{cp}})$ и сделайте выводы.
7. Отчет составляется общим на бригаду студентов.
8. Оформление текста отчета по лабораторной работе выполняется в соответствии с требованиями СТО ТПУ 2.5.01–2006.

Контрольные вопросы

1. Как зависит дисперсность алюминиевых нанопорошков на их скорость окисления и тепловой эффект реакции?
2. Как влияет величина содержания металлического алюминия на параметры химической активности нанопорошков?
3. Как влияет величина зарядного напряжения U_0 на параметры химической активности нанопорошка алюминия?

7.10. Лабораторная работа № 3. «Исследование свойств оксидсодержащих нанопорошков, полученных методом электрического взрыва алюминиевых проводников»

Цель работы: закрепить теоретические знания по электрическому взрыву проводников, познакомиться с технологией получения нанопорошков оксидов металлов методом электрического взрыва проводников. Научится изменять свойства синтезируемых нанопорошков путем изменения состава газовой среды.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Лабораторная работа выполняется на установке, описание которой приведено в пункте 7.1.
2. Возьмите алюминиевую проволоку диаметром 0,3–0,35 мм и намотайте 100–150 г проволоки на специальную катушку от механизма подачи проводника. Предварительно проволока должна быть очищена и обезжирена на специальном устройстве для подготовки проводника.
3. Установите расстояние между высоковольтным и заземленным электродом 80 мм. Измерьте диаметр алюминиевой проволоки с помощью микрометра.
4. Подсчитайте величину емкости C емкостного накопителя энергии. Для этого отключите установку от сети с помощью рубильника, наложите переносное заземление на емкостной накопитель энергии и перепишите измеренные значения емкости с каждой конденсаторной батареи. Затем путем сложения величин этих емкостей найдите величину емкости C емкостного накопителя энергии.

5. Рассчитайте величину энергии сублимации отрезка взрываваемой проволоки по формуле 7.12.

$$W_s = \pi \frac{d^2}{4} l e_s \rho,$$

где d – диаметр проводника, измеренный в мм; l – длина проводника в мм; e_s – удельная энергия сублимации алюминия, 12208 Дж/г; ρ – плотность алюминия, $2,7 \cdot 10^{-3}$ г/мм³.

6. Рассчитайте значения зарядных напряжений U_0 емкостного накопителя энергии по формуле 7.13.

$$U_0 = \sqrt{\frac{2K_{зп}W_s}{C}},$$

где $K_{зп}$ – коэффициент запасенного перегрева ЭВП.

Для эксперимента используем значение $K_{зп} = 1.7$. Условия эксперимента вносим в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Условия и результаты эксперимента

№ п/п	C, мкФ	L, мкГ	d, мм	l, мм	Ws, Дж	K _{зп}
1	2	3	4	5	6	7
1						
.....						
4						

Продолжение табл. 7.4

U ₀ , кВ	W, Дж	W/W _s	Давление смеси газов Ar + O ₂ , атм	Парциальное давление O ₂ , атм
8	9	10	11	12

Продолжение табл. 7.4

Процентное содержание O ₂ в смеси Ar + O ₂ , %	S _{уд} , м ² /г	d _{ср} , нм	Содержание металлического алюминия Ψ, %	Фазовый состав нанопорошка
13	14	15	16	17

7. Проведите опыт короткого замыкания согласно пункту 7.3 и рассчитайте параметры контура R_k и L по формулам 7.2 и 7.3, а также масштаб тока S – по формуле 7.5.

Индуктивность контура находим по формуле 7.2:

$$L = \frac{T^2}{(4\pi^2 + \ln^2 \Delta)C}.$$

Активное сопротивление контура находим по формуле 7.3:

$$R_k = \frac{2T \ln \Delta}{(4\pi^2 + \ln^2 \Delta)C},$$

где $\ln \Delta$ – логарифмический декремент колебаний тока; T – период колебаний тока в LC-контуре.

Декремент затухания вычисляется по формуле 7.4:

$$\Delta = \frac{A_1}{A_2},$$

где A_1 и A_2 – амплитуды сигнала тока первого и второго полупериода, соответственно.

Масштаб тока S вычисляется по формуле 7.5:

$$S = \frac{(A_1 + A_2)k_{осл}T\Delta^{3/4}}{2\pi CU_0K_u(1 + \Delta^{1/2})},$$

где $k_{осл}$ – коэффициент ослабления ослабителя; K_u – поправочный коэффициент для киловольтметра.

8. Перед приготовлением каждого образца нанопорошка оксида алюминия предварительно необходимо установить зазор в разряднике, обеспечивающий устойчивое возникновение разряда для данного зарядного напряжения U_0 . Порядок действий смотрите в пунктах 7.1–7.8 лабораторной работы № 1.

9. После выставления требуемого зазора в разряднике уберите коротку между высоковольтным и заземленным электродом.

10. Установите катушку с проволокой в механизм подачи установки. Пропустите проволоку между валками механизма подачи, выведите ее конец во взрывную камеру. Добейтесь ровной подачи проволочки в центр высоковольтного электрода путем вращения узла деформации проводника.

11. Надежно соедините кожух механизма подачи проводника струбцинами, закройте крышками операционные окна взрывной камеры и камеры разрядника.

12. Включите вытяжную вентиляцию комнаты.

13. Закройте вентили В1, В2 и В3 (рис. 7.1).

14. Включите форвакуумный насос кнопкой «ПУСК НАСОС» на пульте управления насосом и откройте вентиль В1.

15. Когда стрелка мановакуумметра достигнет положения –1, закройте вентиль В1 и отключите форвакуумный насос кнопкой «СТОП НАСОС» на пульте управления насосом.

16. Откройте вентиль В2 и заполните установку аргоном до давления 1,5 атм, а затем закройте вентиль В2.

17. Отсоедините баллон с аргоном и присоедините вместо него баллон с кислородом.

18. Откройте вентиль В2 и добавьте 0,1 атм (одно деление) кислорода (до давления 1,6 атм), а затем закройте вентиль В2.

19. Процентное содержание кислорода в смеси *аргон-кислород* определяется по формуле:

$$O_2 = \frac{A}{A+B} \cdot 100 \%, \quad (7.17)$$

где А – парциальное давление кислорода в делениях (одно деление соответствует 0,1 атм); В – парциальное давление аргона в делениях (давление 1,5 атм изб. соответствует 25 делениям).

20. Снимите переносное заземление с емкостного накопителя энергии и включите рубильник подачи питания на установку.

21. Нажмите на кнопку «ПУСК СЕТЬ».

22. На декадном переключателе пульта управления задайте величину U_0 , соответствующую данной экспериментальной точке.

23. Включите вентилятор циркуляции газа путем нажатия кнопки «ПУСК ВЕНТ».

24. Запустите механизм подачи проводника путем нажатия кнопки «ПУСК ПОДАЧА». При этом должны последовать через равные промежутки времени звуки от взрывов проводника.

25. Снимите 3 осциллограммы тока, используя цифровой запоминающий осциллограф, и рассчитайте по ним величины энергий, введенных в проводник W_s , согласно пункту 7.4. Найдите среднее значение введенной энергии W_s по трем рассчитанным значениям и внесите его в табл. 7.4.

26. Через 3–4 минуты работы установки отключите ее путем нажатия кнопок «СТОП ПОДАЧА» и «СТОП ЗАРЯД».

27. Через 10 минут после отключения установки отключите вентилятор циркуляции газа путем нажатия кнопки «СТОП ВЕНТ».

28. Отключите установку «СТОП СЕТЬ», отключите рубильник подачи питания на установку и наложите переносное заземление на емкостной накопитель энергии.

29. Сравните газ из установки путем открытия вентиля В3. После того как стрелка мановакуумметра достигнет положения 0, закройте вентиль В3.

30. Отсоедините сборник нанопорошка путем вращения ручки прижимной ступицы и пересыпьте нанопорошок в полиэтиленовый мешок.

31. Установите и закрепите сборник нанопорошка на установке.

32. Приготовьте еще три экспериментальных образца нанопорошка оксида алюминия при парциальных давлениях кислорода 0,2, 0,3 и 0,4 атм в смеси *аргон-кислород*. Парциальное давление аргона при этом не изменяется и составляет 25 делений (1,5 атм изб.).

33. Результаты анализов (удельную поверхность нанопорошков – $S_{уд}$, среднеповерхностный диаметр частиц порошка – $d_{ср}$, содержание металлического алюминия в нанопорошке – Ψ и фазовый состав нанопорошка) занести в табл. 7.4.

34. Постройте графики зависимости среднеповерхностного диаметра частиц $d_{ср}$ и содержания металлического алюминия Ψ от величины процентного содержания кислорода в смеси *аргон-кислород*.

35. По данным рентгенофазового анализа постройте полуколичественные графики зависимостей содержания фаз нанопорошка в зависимости от процентного содержания кислорода в аргон-кислородных смесях.

Содержание отчета

1. Титульный лист, оформленный в соответствии с установленными требованиями.
2. Цель выполнения работы.
3. Приведите комбинированную схему установки.
4. Приведите порядок расчета параметров контура, масштаба тока и калькуляции энергии, введенной в проводник.
5. Приведите табл. 7.4 с условиями и результатами эксперимента.
6. Приведите зависимости $d_{ср} = f$ (процентное содержание O_2) и $\Psi = f$ (процентное содержание O_2).
7. В письменном виде приведите анализ зависимостей $d_{ср} = f$ (процентное содержание O_2) и $\Psi = f$ (процентное содержание O_2) и сделайте выводы.
8. Отчет составляется общим на бригаду студентов.
9. Оформление текста отчета по лабораторной работе выполняется в соответствии с требованиями СТО ТПУ 2.5.01–2006.

Контрольные вопросы

1. В чем отличие формирования наночастиц порошка при протекании ЭВП в кислородсодержащей среде по сравнению с тем, когда процесс происходит в инертной газовой среде?
2. Каким образом влияет процентное содержание кислорода в аргон-кислородной смеси на дисперсность нанопорошка и содержание металлического алюминия?
3. Каким образом влияет процентное содержание кислорода в аргон-кислородной смеси на фазовый состав нанопорошка?
4. Каков фазовый состав нанопорошка, полученного при максимальном содержании кислорода, в смеси *аргон-кислород*?
5. Почему дисперсность нанопорошков, полученных в кислород-аргоновых смесях, выше по сравнению с нанопорошками, приготовленными в среде аргона?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
2. Столович Н.Н. Электровзрывные преобразователи энергии. – Минск: Наука и техника, 1983. – 151 с.
3. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
4. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
5. Чейс В. Введение // Электрический взрыв проводников: сб. научн. тр. – М.: Мир, 1965. – С. 7–11.
6. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: дис. ...к.т.н. – Томск, 1986. – 254 с.
7. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: дис. ...к.х.н. – Томск, 1988. – 155 с.
8. Лернер М.И. Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: дис. ...к.т.н. – Томск, 1988. – 155 с.
9. Смирнов Б.В. Кластерная плазма // Успехи физических наук. – Т. 170. – № 5. – С. 495–534.
10. Гаврилов В.Н. Динамика разлета продуктов электрического взрыва проводников: дис. ...к.ф.-м.н. – Екатеринбург, 1993. – 112 с.
11. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: дис. ...к.т.н. – Томск, 1982. – 127 с.
12. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: дис. ...к.т.н. – Томск, 2000. – 237 с.
13. Назаренко О.Б. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: дис. ...д.т.н. – Томск, 2006. – 283 с.
14. Глазунов Г.П., Канцедаль В.П., Корниенко Л.А. и др. Некоторые свойства дисперсных порошков, полученных электрическим взрывом проводников в газе высокого давления // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Атомное материаловедение. – 1978. – Вып. 1 (1). – С. 21–24.
15. Седой В.С., Валевиц В.В. Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – № 4. – С. 81–84.
16. Jiang W., Yatsui K. Pulsed wire discharge for nanosize powder synthesis // IEEE Transactions on plasma science. – 1998. – Vol. 26. – № 5. – P. 1498–1501.
17. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: дис. ...к.х.н. – Томск, 1988. – 178 с.

18. Котов Ю.А., Ри Ч.К., Багазеев И.В. и др. Получение нанопорошков меди электрическим взрывом проволоки. Исследование их окисления при хранении и при нагреве в воздухе // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: сб. научн. трудов VI Всерос. (междунар.) конф. – М.: МИФИ, 2003. – С. 279–285.
19. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969. – С. 12.
20. Котов Ю.А. Нанопорошки, получаемые с использованием импульсных методов нагрева мишени // Перспективные материалы. – 2003. – № 4. – С. 79–82.
21. Азаркевич Е.И., Котов Ю.А., Мурзакаев А.М. Исследование образования порошков металла и оксида при электрическом взрыве алюминиевых проволок // Физикохимия ультрадисперсных систем: тез. докл. IV Всерос. конф. – М.: МИФИ, 1998. – С. 86–87.
22. Азаркевич Е.И., Котов Ю.А., Медведев А.И. Получение порошков оксида меди методом ЭВП // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: сб. научн. трудов VI Всероссийской (междунар.) конф. – М.: МИФИ, 2003. – С. 114–117.
23. Котов Ю.А., Бекетов И.В., Багазеев А.В. и др. Характеристики порошков NiO, полученных электрическим взрывом проволоки // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: сб. науч. трудов VI Всероссийской (междунар.) конф. – М.: МИФИ, 2003. – С. 153–156.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ	3
1.1. Феноменология явления ЭВП.....	5
1.2. Классификация режимов.....	8
1.3. Энергетические характеристики ЭВП	11
1.4. Особенности физико-химических свойств нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва проводников	13
2. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЭВП	18
2.1. ЭВП в химически инертных газах	18
2.2. ЭВП в химически активных средах	20
3. ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ	22
3.1. Влияние энергетических характеристик взрыва	23
3.2. Роль давления и природы газа-среды	31
3.3. Влияние добавок химически реагирующих газов на формирование нанопорошков металлов	34
3.4. Особенности формирования частиц нанопорошков при электрическом взрыве различных по диаметру проводников	36
4. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОДНИКОВ В ИНЕРТНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ.....	38
4.1. Состав оксидно-гидроксидного слоя на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия	38
4.2. Особенности состояния кристаллических решеток электровзрывных нанопорошков.....	41
4.3. Анализ продуктов электрического взрыва проводников из металлов, обладающих полиморфизмом	46
5. ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ	50
5.1. Получение нанопорошков оксидов металлов при электрическом взрыве проводников в кислородсодержащих газовых средах.....	50
5.2. Продукты электрического взрыва проводников в воде	57
6. ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ.....	60
7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	62
7.1. Описание экспериментальной установки.....	62
7.2. Расчет энергетических характеристик электрического взрыва проводников	64
7.3. Опыт короткого замыкания. Расчет параметров контура и масштаба тока	64

7.4. Калькуляция энергии, введенной в проводник.....	65
7.5. Определение среднеповерхностного диаметра частиц.....	66
7.6. Методика определения металлического алюминия в нанопорошках	67
7.7. Рентгенофазовый анализ	68
7.8. Лабораторная работа № 1. «Исследование свойств нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника»	69
7.9. Лабораторная работа № 2. «Определение параметров химической активности нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника».....	73
7.10. Лабораторная работа № 3. «Исследование свойств оксидсодержащих нанопорошков, полученных методом электрического взрыва алюминиевых проводников»	77
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	83

Учебное издание

НАЗАРЕНКО Ольга Брониславовна
ТИХОНОВ Дмитрий Владимирович

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Электрический взрыв как метод получения наноматериалов»
для студентов IV курса, обучающихся по направлению 150600
«Материаловедение и технология новых материалов»


Редактор	<i>М.В. Пересторонина</i>
Верстка	<i>В.П. Аршинова</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова, О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 25.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 5,06. Уч.-изд. л. 4,58.
Заказ 803. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.