

На правах рукописи

Шаманский Владимир Владимирович

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПРОДУКТАХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА Al И Cu
В АКТИВНЫХ ГАЗАХ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск 2004

Работа выполнена в Томском политехническом университете и Конструкторско-технологическом центре ТНЦ СО РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Савельев Геннадий Гаврилович
кандидат технических наук
Лернер Марат Израильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Мамаев Анатолий Иванович
кандидат физико-математических наук
Каренгин Александр Григорьевич

Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН

Защита состоится 10 июня 2004 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06.

Адрес: 634050, г. Томск, просп. Ленина, 36, Томский государственный университет, факс (3822) 529895.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан " " мая 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.267.06, кандидат химических наук, доцент

Ю. Г. Слизов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. При создании материалов с улучшенными и уникальными свойствами в последние годы широко применяются методы, использующие вещества с наноструктурой и наноразмерные порошки. Нанопорошки перспективны, в частности, в катализе, при создании токопроводящих паст и низкотемпературных припоев, в качестве компонентов керамики, при производстве фильтров тонкой очистки газов и жидкостей. Одним из методов получения таких порошков является электрический взрыв проводников (ЭВП) в различных средах. С точки зрения влияния условий ЭВП на свойства нанопорошков экспериментально и теоретически наиболее изучен ЭВП металлов в инертной атмосфере. В литературе имеются также экспериментальные работы, в которых исследовали свойства нанопорошков различных химических соединений, полученных электровзрывом металлов в активных газах (то есть, вступающих в химическую реакцию с металлом). Однако для этих работ характерно отсутствие анализа происходящих при этом реакций, что, в частности, связано с тем, что эти реакции происходят в широком температурном интервале ($\sim 300 \div 10000$ К) и быстром охлаждении ($\sim 10^8 \div 10^9$ К/с), что затрудняет исследования. В то же время такие исследования необходимы для определения условий получения веществ и композитов исходя из результатов исследований механизмов соответствующих реакций.

Целью работы является проведение термодинамического анализа и исследование кинетических закономерностей взаимодействия продуктов взрыва с химически активной атмосферой при электрическом взрыве Al и Cu проводников, закономерностей образования и роста наночастиц, а также влияния окружающих условий на процессы агрегации и агломерации частиц.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- провести анализ термодинамически возможных реакций, выделить среди них наиболее вероятные;
- разработать подход, предложить конкретную модель и параметры для изучения кинетики реакций на основе доступных для экспериментального определения данных, таких, как выход химических реакций и скорость расширения паро-капельного облака;
- провести экспериментальное исследование зависимостей выбранных характеристик реакций от условий ЭВП, таких, как концентрация активных компонентов и общего давления окружающих проводник газов при постоянной введённой энергии;
- исследовать влияние химических реакций, протекающих при ЭВП, на формирование (структуру, размер и форму) наночастиц;
- установить зависимость процессов агрегации и агломерации частиц от химического состава атмосферы при ЭВП;
- исследовать влияние температуры газовой среды непосредственно во взрывной камере на свойства получаемых нанопорошков.

Работа была выполнена в соответствии с основным научным направлением кафедры общей и неорганической химии Томского политехнического университета "Получение, исследование

свойств и применение ультрадисперсных порошков", а также в рамках программы DOE IPP (Subcontract AAX-0-29631-01) с "National Renewable Energy Laboratory" и "Argonide corp."(USA).

Научная новизна

1. На основе экспериментально определенной зависимости выхода реакции от исходной концентрации активного газа, зависимости скорости расширения паро-капельного облака и термодинамики возможных стадий предложен подход и кинетическая модель. Основным положением подхода является использование скорости расширения для определения профиля температуры в зоне реакции. Основное положение модели состоит в том, что газофазная реакция протекает в объеме цилиндра, размер которого определяется остановкой реакции при понижении температуры. Показано, что подход и модель применимы для анализа реакций Al в O₂, N₂ и NH₃.
2. На основании проведенных исследований установлена зависимость структуры, формы и состава наночастиц и функций распределения их по размерам от условий получения. Проведено сравнение химической активности получаемых композитов и чистых металлов с металлами, полученными в инертной атмосфере.
3. Впервые экспериментально установлено влияние состава газа при ЭВП на степень агрегации и агломерации нанопорошков.
4. Установлено, что снижение температуры газовой среды, окружающей проводник, приводит к значительному уменьшению среднего размера агрегатов и прекращению образования агломератов.

Практическая ценность работы. Результаты диссертационной работы позволяют:

1. Провести выбор исходных условий ЭВП, рода газа и параметров газовой среды для получения порошков с заданной дисперсностью и химическим составом.
2. Определить условия управления структурно-механическими свойствами (агрегированностью и агломерированностью) нанопорошков Al и Cu.
3. Использовать температуру газовой среды, окружающей проводник, для влияния на дисперсность и размер агрегатов порошков.

Результаты работы использованы при выполнении контракта № 634/7021001181/00002 от 13.04.01 между компанией "Argonide corp." и КТЦ ТНЦ СО РАН и контракта № 634/7021055525/00001 от 27.06.03 между компанией "Argonide corp." и ООО "Передовые порошковые технологии".

Защищаемые положения:

- подход и модель для исследования кинетики процессов, протекающих при электровзрыве металлов в химически активных газах на примере систем Al+O₂, Al+N₂, Al+NH₃;
- критерий выбора условий для получения нанопорошков заданного химического состава, который базируется на том, что реакционный объем обычно меньше объема взрывной камеры и стехиометрического объема;
- показано, что образующиеся в условиях ЭВП поверхностные плёнки химического соединения на Al и Cu (AlN и Cu₂O соответственно) плохо защищают металлы от

дальнейшего окисления;

- при ЭВП Al в активной атмосфере агрегация зависит от природы газа и может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от свойств образующегося химического соединения (полярность связи), агломерация во всех случаях снижается; при ЭВП Cu во всех случаях имеет место снижение агрегации и увеличение агломерации;

-экспериментальное доказательство и теоретическое обоснование влияния охлаждения системы на степень агрегации и агломерации нанопорошков.

Публикации. По результатам работы имеется 9 публикаций. Работа докладывалась на следующих конференциях и семинарах: I Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий"(Томск, 2000 г.), V Всероссийской конференции "Физикохимия ультрадисперсных систем"(Екатеринбург, 2000 г.), II Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий"(Томск, 2002 г.), IX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии СТТ'2003"(Томск, 2003 г.), X APAM Seminar and III Conference "Materials of Siberia", "Nanoscience and technology", (Новосибирск, 2003 г.), X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии СТТ'2004"(Томск, 2004 г.).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. В работе 153 страницы, включая 59 рисунков, 10 таблиц и список литературы (102 наименования).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, изложены научная новизна и практическая ценность работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу состояния исследований физико-химических закономерностей ЭВП, а также обоснованию выбора направлений исследований, постановке конкретных задач работы. Рассматриваются феноменология и классификация ЭВП, физические модели ЭВП.

Анализ литературы по ЭВП в инертной атмосфере позволил обосновать выбор параметров ЭВП для проведения исследований химических реакций как с точки зрения получения наиболее интересных для науки и практики порошков, так и с точки зрения возможности сравнительных исследований различных химических реакций. Для исследований выбран быстрый взрыв в согласованном режиме, введенная энергия $E/E_c=1.8\div 2$ (E_c - энергия сублимации металла), диаметр Al и Cu проволоки был 0.38 и 0.37 мм соответственно, давления газов варьировали от 10^5 Па до $4\cdot 10^5$ Па.

Также проанализировано значительное количество публикаций по ЭВП в активных газах. Отмечено, что в литературе практически отсутствуют данные по

влиянию на выход реакции объемной концентрации активного газа при постоянном давлении и общего давления при постоянной концентрации, что необходимо для анализа стехиометрии, термодинамики и кинетики реакций. Кроме того, в этих работах отсутствует подход к анализу механизмов реакций.

На основании анализа имеющихся литературных данных сформулирована цель и задачи, указанные выше.

Во второй главе рассмотрены методика получения нанопорошков и методики, использованные для реализации поставленных задач: волюмометрия, колориметрия, титрование, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ТЭМ), электронная микроскопия высокого разрешения (НРЕМ), седиментационный анализ в гравитационном и центробежном полях.

В третьей главе приведены результаты эксперимента.

При изучении ЭВП Al в активных газах были проведены исследования влияния концентрации активного газа при постоянном общем давлении и общего давления при постоянной концентрации на выход продуктов реакции. Кроме того, было изучено влияние активного газа на размер и форму образующихся частиц, а также на их степень агрегации и агломерации по сравнению с Al, полученным в атмосфере аргона.

Химическим анализом установлено, что при ЭВП Al в смеси O_2+Ar при увеличении концентрации O_2 при постоянном общем давлении смеси происходит увеличение выхода Al_2O_3 , при $[O_2]=20\%$ выход Al_2O_3 достигает 100% (рис.1., кривая 1). При увеличении давления смеси при постоянной $[O_2]=20\%$ выход Al_2O_3 снижается (рис.1., кривая 2). При замене газа-носителя на N_2 концентрация O_2 , при которой выход Al_2O_3 достигает ~100%, снижается с 20 до 5% (рис.1., кривая 3). При этом показано химическим анализом на N^{3-} , что AlN не образуется, то есть, вероятно, N_2 проявляет каталитические свойства.

При ЭВП Al в N_2 с увеличением давления происходит увеличение выхода AlN (рис.2., кривая 1). При ЭВП в смеси N_2+Ar при постоянном парциальном давлении N_2 $P_{N_2}=10^5$ Па с ростом давления происходит увеличение выхода AlN (рис.2., кривая 2). При ЭВП в смеси N_2+Ar при постоянном давлении смеси $P=2\cdot 10^5$ Па с увеличением концентрации N_2 наблюдается увеличение выхода AlN (рис.2., кривая 3).

При ЭВП Al в NH_3 с увеличением давления происходит увеличение выхода AlN, при $P_{NH_3}=2\cdot 10^5$ Па выход AlN достигает 100% (рис.3., кривая 1). При ЭВП в смеси NH_3+Ar при постоянном давлении смеси выход AlN достигает 100% при $[NH_3]=100\%$ (рис.3., кривая 2).

Химическим анализом установлено, что при ЭВП Cu в атмосфере Ar и N_2 при увеличении давления газа с 10^5 Па до $4\cdot 10^5$ Па содержание Cu^0 остается неизменным

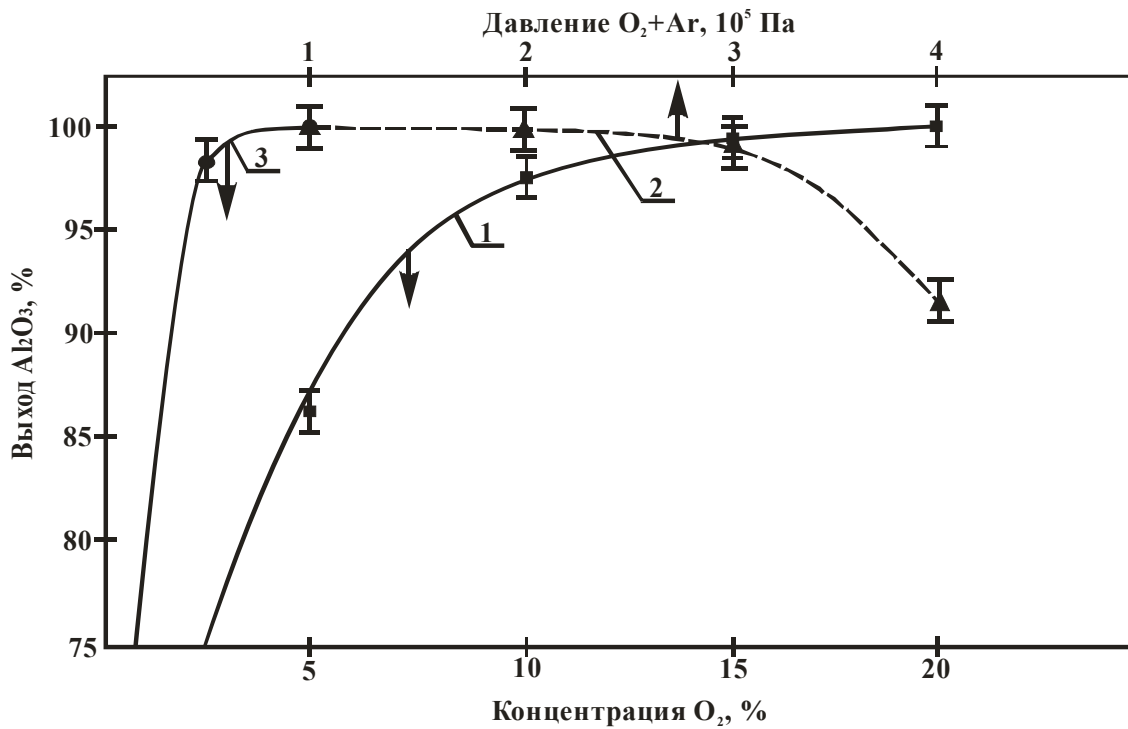


Рис.1. Зависимости выхода Al_2O_3 при ЭВП Al в кислородсодержащей атмосфере. 1 - зависимость выхода Al_2O_3 в смеси O_2+Ar при $[\text{O}_2]=5\div 20\%$ и давлении смеси $P=10^5$ Па; 2 - зависимость выхода Al_2O_3 при $[\text{O}_2]=20\%$ и давлении смеси O_2+Ar $P=10^5\div 4\cdot 10^5$ Па; 3 - зависимость выхода Al_2O_3 при ЭВП Al в смеси O_2+N_2 от концентрации O_2 .

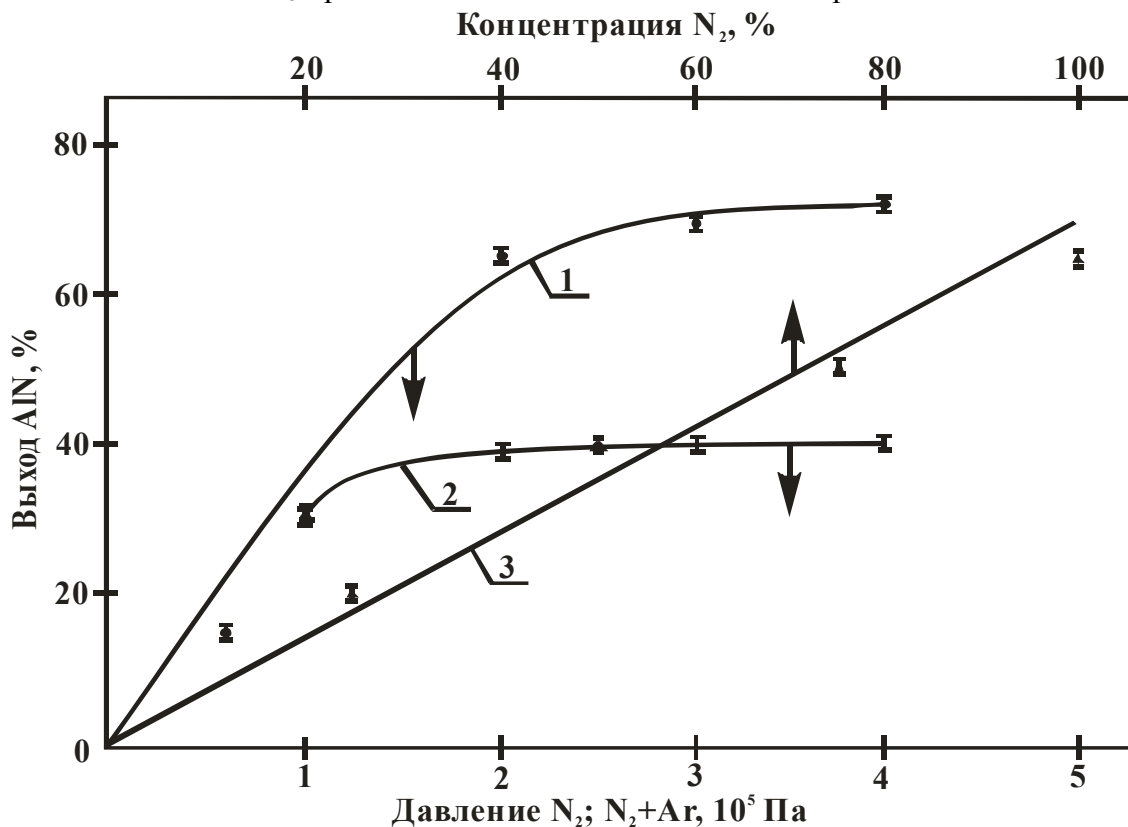


Рис.2. Зависимости выхода AlN при ЭВП Al в атмосфере N_2 и N_2+Ar . 1 - зависимость выхода AlN при $P_{\text{N}_2}=10^5\div 4\cdot 10^5$ Па; 2 - зависимость выхода AlN при $P_{\text{N}_2}=10^5$ Па и общем давлении смеси N_2+Ar $P=10^5\div 4\cdot 10^5$ Па; 3 - зависимость выхода AlN при $[\text{N}_2]=0\div 100\%$ и общем давлении смеси N_2+Ar $P=2\cdot 10^5$ Па.

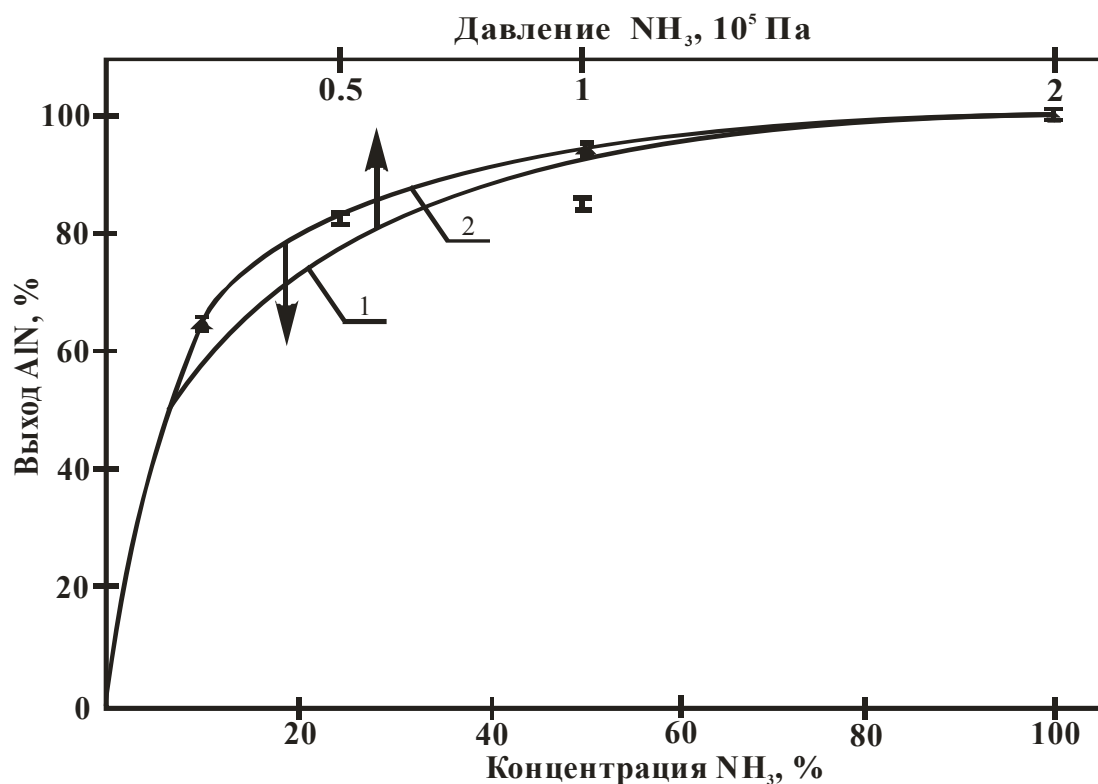


Рис.3. Зависимость выхода AlN от давления и концентрации NH₃. 1 - зависимость выхода AlN от P_{NH_3} ; 2 - зависимость выхода AlN от концентрации NH₃ и общем давлении смеси NH₃+Ar равном $2 \cdot 10^5$ Па.

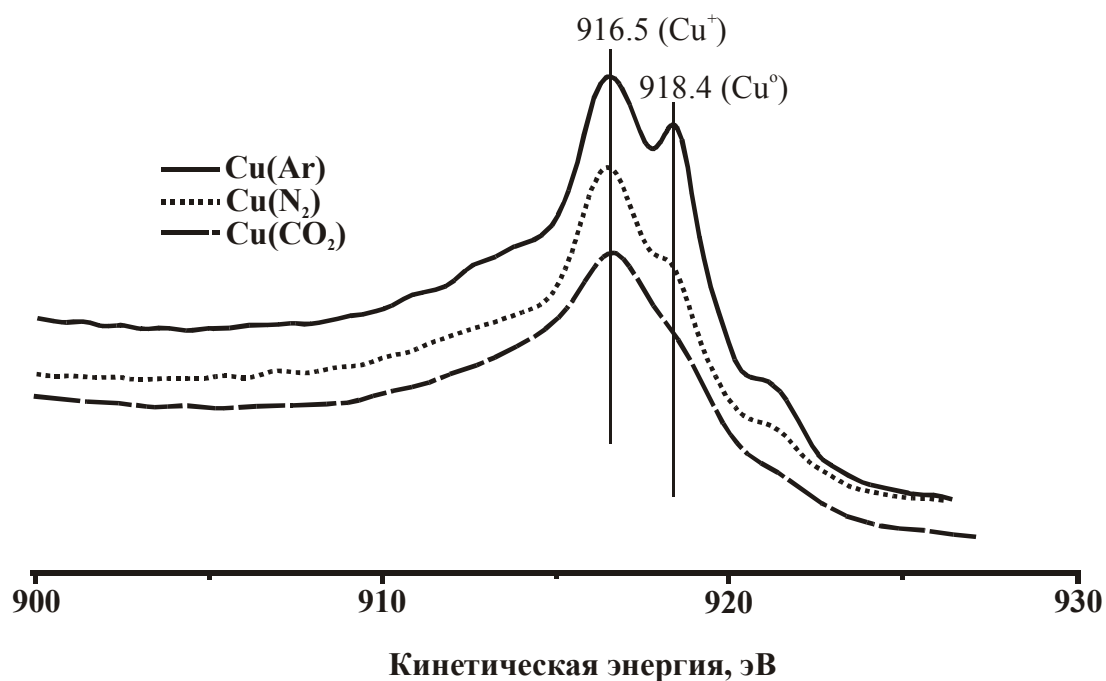


Рис.4. РФЭС спектр поверхности образцов Cu, полученных в атмосфере Ar, CO₂ и N₂.

Таблица 1. Температура в взрывной камере T , средний размер частиц \bar{d} , фрактальная размерность D , среднее число частиц в агрегате $\bar{N}_{\text{агр}}$ и среднее число частиц в агломерате $\bar{N}_{\text{агл}}$ для образцов, полученных при ЭВП Al и Cu в различных условиях.

№ п/п	Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{d}, \text{нм}$	D	$\bar{N}_{\text{агр}}$	$\bar{N}_{\text{агл}}$
1	Al(Ar)	57	87	2.78	1600	70900
2	Al ₂ O ₃	57	41	2.51	3600	3600
3	AlN	57	42	2.54	1600	1600
4	Al(i-C ₈ H ₁₈ +Ar)	57	62	2.62	900	900
5	Cu(Ar)	85	93	2.67	4700	8000
6	Cu(CO ₂)	85	80	2.58	380	13600
7	Cu(N ₂)	85	65	2.42	250	186000
8	Al(охл. H ₂ O)	44	87	2.73	20	20
9	Al(охл. N ₂)	18	63	2.56	14	14

Таблица 2. Термодинамика и реакционная способность систем Al+Газ.

Система	ΔH° реакции, кДж/моль	Активный газ		Выход реакций (%) при $C_{\text{газа}}=20\%$
		Энергия атомизации, кДж/моль	Энергия разрыва первой связи, кДж/моль	
Al+O ₂	-1675.7	498.3	283.8	100
Al+NH ₃	-273.1	1172.6	453.9	77
Al+N ₂	-319	945.4	479.4	14

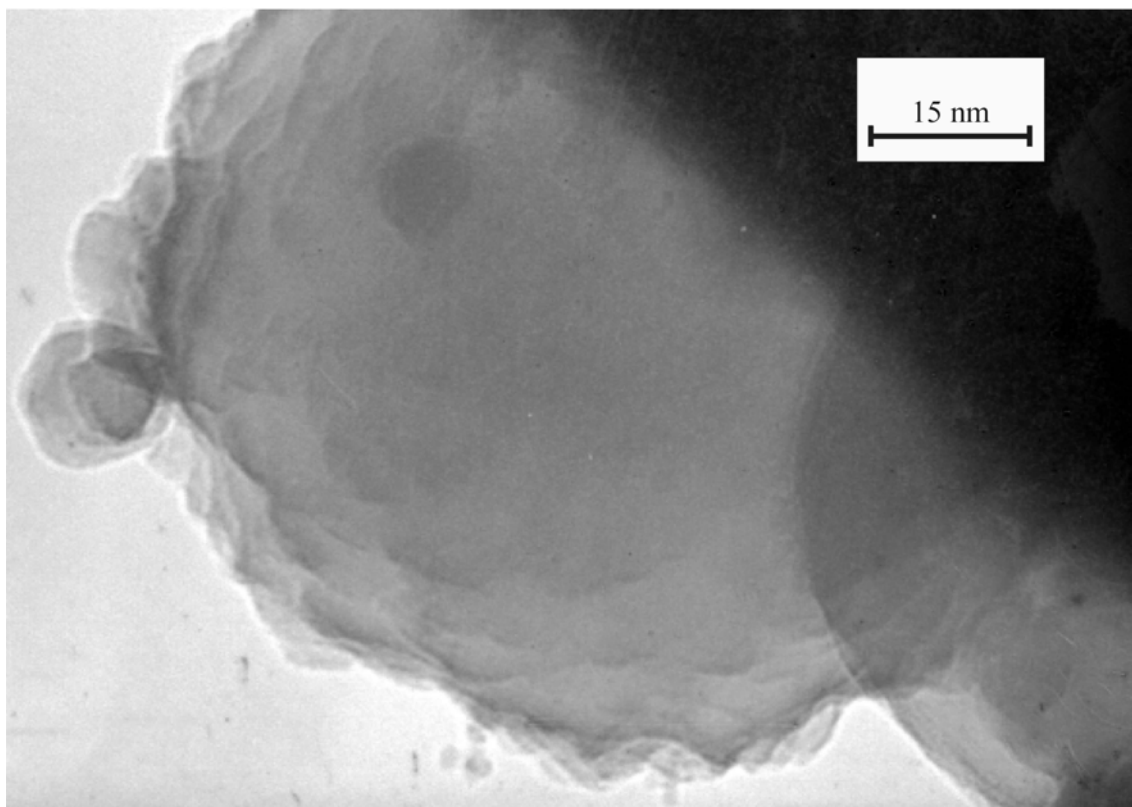


Рис.5. Внешний вид частицы Al(Ar), полученной с охлаждением газовой среды

во взрывной камере до $T=18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

и составляет 96%. При ЭВП Cu в CO₂ с увеличением давления CO₂ содержание Cu⁰ снижается с 90 до 85%. Результаты РФЭС анализа предварительно пассивированных образцов показывают (рис.4.), что у образца Cu(CO₂), в отличие от образцов Cu(Ar) и Cu(N₂), поверхность покрыта сплошным слоем Cu₂O.

Методом ТЭМ проведены исследования формы частиц в зависимости от состава газа при ЭВП и функций распределения частиц по размерам, из которых определен среднечисленный размер частиц (таблица 1). Также из результатов ТЭМ - анализа клеточным методом рассчитана фрактальная размерность агрегатов (таблица 1).

Методом седиментации спиртово-водной (9:1 масс.) суспензии (0.2÷0.5% масс.) в гравитационном и центробежном поле определен среднемассовый размер агломератов (слабосвязанные частицы) и агрегатов (прочносвязанные частицы). Размер агрегатов определяли с использованием ПАВ. Из полученных данных рассчитано среднее число частиц в агрегате и агломерате (таблица 1).

В четвертой главе предложены подход и модели к анализу химических реакций при ЭВП и с этих позиций приведено обсуждение результатов эксперимента.

Термодинамика реакций при ЭВП. В работе приведены результаты расчета термодинамических функций ΔG , ΔH , ΔS и определены температуры равновесия для 104 промежуточных реакций для изучаемых систем. Анализ промежуточных реакций для взаимодействия алюминия с N₂, O₂ и NH₃ был сделан в предположении, что алюминийсодержащие продукты взрыва находятся в газообразном состоянии, так как предполагаемые температуры высоки, а соответствующие молекулярные соединения - устойчивы. Расчеты были выполнены в температурном интервале от 298 до 6000 К. Для меди термодинамические расчеты были проведены при условии, что медьсодержащие вещества, участвующие в реакции, находятся в конденсированном состоянии, так как соединения меди неустойчивы при температуре взрыва.

Проведенные расчеты показывают, что в случае систем Al+NH₃ и Al+N₂ реакция атомарного алюминия возможна только с атомарным азотом. В системе Al+O₂ реакция возможна как с атомарным, так и с молекулярным кислородом. В системе Al+O₂+N₂ возможно протекание реакций в трех направлениях: синтез NO, синтез Al₂O₃ и синтез AlN. Сравнивая температуры равновесия реакций взаимодействия алюминия с азотом и кислородом (3800 и 3860 К соответственно), приходим к выводу, что эти реакции термодинамически примерно равновероятны. Возможно также взаимодействие образовавшегося AlN с кислородом с образованием Al₂O₃. Участие азота в химических реакциях с образованием AlN и его последующим окислением, возможно, объясняет более высокий выход Al₂O₃ в системе Al+N₂+O₂, чем в системе Al+Ar+O₂ (рис.1., кривые 3 и 1, соответственно).

Сравнение реакционной способности по выходу химических соединений при одинаковой концентрации активных газов (рис.1-3., кривые 2, 3, 2 соответственно, таблица 2) показывает, что в ряду O₂→NH₃→N₂ она понижается, что коррелирует с энергией разрыва одной связи в молекуле активного газа. Однако в системе Al+O₂

термодинамически возможно взаимодействие атомов Al как с O, так и с O₂, что также может увеличить реакционную способность в этой системе.

Реакции, протекающие при ЭВП Cu в CO₂, отличаются от рассмотренных выше реакций тем, что эти реакции возможны только тогда, когда Cu и ее оксиды находятся в конденсированном состоянии. Наиболее вероятной реакцией при электровзрыве Cu в CO₂ является взаимодействие Cu с молекулярным кислородом с образованием Cu₂O, одновременно будет протекать восстановление Cu₂O образующимся в результате диссоциации CO. Тем не менее, результаты анализа методом РФЭС показывают, что на поверхности частиц находится сплошной слой оксида меди (рис.4). Это можно объяснить тем, что часть оксида меди в условиях быстрой закалки не успевает восстановиться. Проведенный термодинамический анализ с учетом промежуточных стадий в системах активный газ - продукты диссоциации позволяет предположить наиболее вероятные пути взаимодействия металла с окружающим газом. Для получения металлов, соединений и композитов при ЭВП применимы обычные условия: для получения металла температура реакции должна быть выше температуры равновесия реакции ($T_{\text{реакции}} > T_{\text{равн}}$), а для получения соединения - ниже ($T_{\text{реакции}} < T_{\text{равн}}$); получение композитов происходит при температурах реакции, близких к температуре равновесия ($T_{\text{реакции}} \sim T_{\text{равн}}$). Однако такой анализ не дает возможности оценить скорость химических реакций и вклад различных путей превращения.

Анализ кинетики превращений при ЭВП. Кинетический анализ ЭВП в активных газах ранее не проводился, так как имеет ограничения и особенности, при которых установление всех стадий процесса и определение их кинетических параметров сильно затруднено. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача - сформулировать подход к анализу кинетики этих реакций на основе имеющихся экспериментальных данных - зависимости выхода химического соединения от начальной концентрации активного газа ($\eta(c_0)$) и скорости расширения паро-капельной смеси ($V(\tau)$).

В частности, очевидно, что скорость реакции должна уменьшаться по мере удаления от оси проводника вследствие уменьшения в этом направлении температуры паров металла. Поэтому, в первую очередь необходимо определить кривую изменения $T(\tau)$. Так как η определяет конец реакции, то, зная зависимость $\eta(c_0)$, можно определить, при каких значениях T , τ и r прекращается реакция. При этом следует иметь в виду, что определение $T(\tau)$ - трудная и до настоящего времени нерешенная задача. Поэтому в данной работе предлагаются приближенные модельные варианты ее решения, которые, возможно, пригодны для сравнительных исследований.

а) Расчет T , r в зависимости от τ . Для расчетов использованы известные из литературы данные по определению скорости перемещения границы паро-капельной смеси при ЭВП. При этом показано, что по этой кривой можно оценить температуру в зоне реакции в зависимости от времени от начала взрыва.

Так как общепринятого метода расчета T из $V(\tau)$ нет, то оценим ее двумя

приближенными методами. При этом для расчета температур в зоне ЭВП обоими методами воспользуемся литературными данными экспериментального измерения скорости, приведенными на рис.6. (кривая 1)*.

Первый метод основан на применении закона Максвелла для средней арифметической скорости молекул:

$$T_3 = \frac{\pi M V^2}{8R}, \quad (1)$$

где T_3 - эффективная температура одномерного движения молекул, M - молекулярная масса пара, V - скорость движения контактной границы, R - газовая постоянная. При этом считаем, что энергия электрического взрыва переходит преимущественно в трансляционную энергию атомов.

Температура системы после установления равновесия между различными степенями свободы будет равна T_3 , деленной на общее число степеней свободы.

Результаты расчета температур по уравнению (1) для систем $Al+O_2$, $Al+N_2$ и $Al+NH_3$ приведены на рис.6. (кривые 2(O_2), 2(N_2) и 2(NH_3) соответственно). Из рисунка видно, что кривые для систем $Al+O_2$ и $Al+N_2$ близки, а кривая для системы $Al+NH_3$ значительно отличается из-за того, что система $Al+NH_3$ имеет более низкую молекулярную массу и большее число степеней свободы, чем системы $Al+O_2$ и $Al+N_2$. Кроме того, скорость расширения системы будет пропорциональна отношению $V/V_{\text{звука}}$, которое для аммиака в 1.3 раза больше, чем для воздуха. С учетом этого кривая для системы $Al+NH_3$ практически совпадет с кривыми для остальных систем. Следует учесть, что эти температурные зависимости были рассчитаны, исходя из предположения, что происходит полное перемешивание паров алюминия с газом. Если расчет произвести в предположении, что такого перемешивания не происходит, то получим кривую 2(Al).

Второй метод основан на определении изменения температуры газа в результате адиабатического сжатия, которое можно оценить по следующему уравнению:

$$T \approx T_0 \frac{2\gamma(\gamma - 1)}{(\gamma + 1)^2} M^2, \quad (2)$$

где T_0 - начальная температура газа, $M=V/V_{\text{звука}}$, $\gamma=c_p/c_v$ - показатель адиабаты.

О роли перемешивания можно судить сравнением результатов расчета по уравнению (1) с результатами расчета по уравнению (2), так как здесь учтено реальное состояние смеси. Полученная зависимость близка с зависимостью 2(Al). Это говорит о том, что перемешивание незначительно влияет на температуру реагирующей смеси.

Таким образом, для различных систем характерны близкие по характеру и величинам изменения температуры и времени разлета продуктов, зависящие от

*Лернер М. И. Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников. Дисс. ... канд. техн. наук. Томск, 1988. -

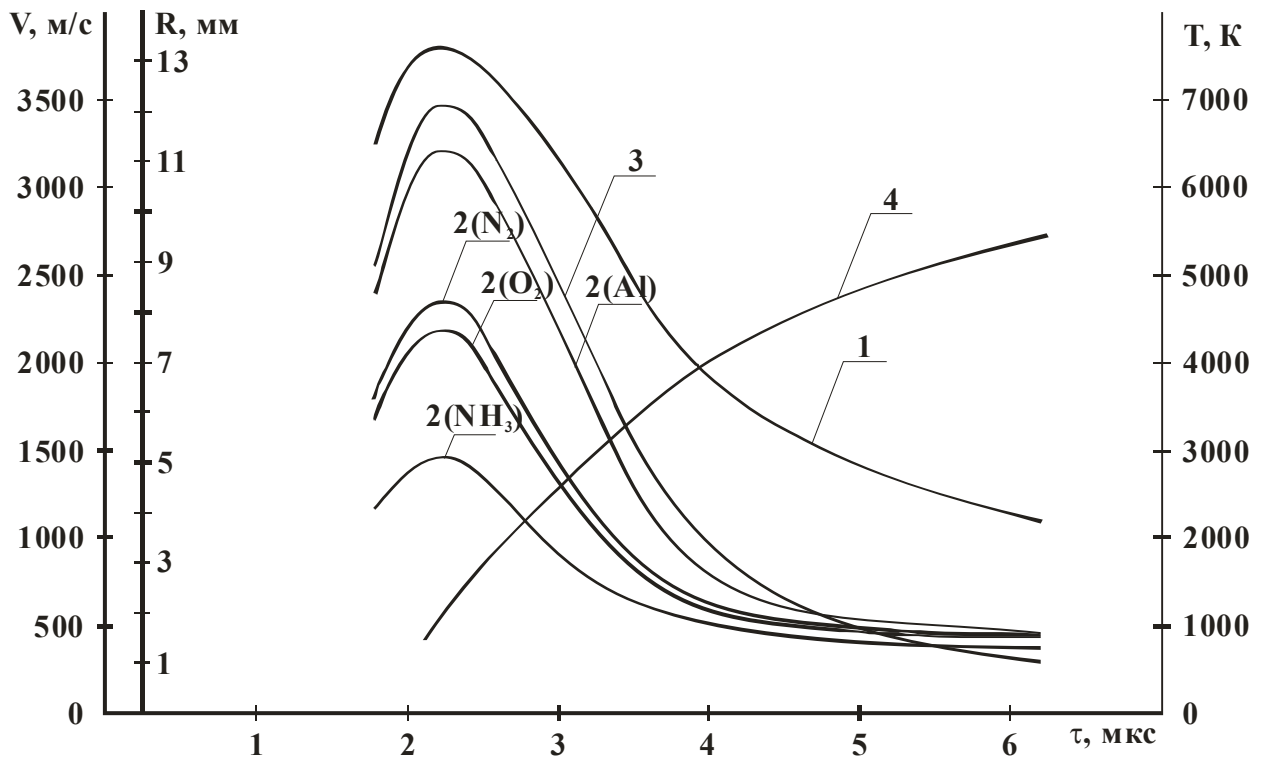


Рис.6. Зависимость скорости движения контактной границы паро-капельное облако - окружающий газ и температуры от времени. 1 - скорость движения контактной границы; 2 - зависимости температуры от времени для систем (расчет по уравнению (2)): Al+O₂ (2(O₂)), Al+N₂ (2(N₂)), Al+NH₃ (2(NH₃)), Al (пар) (2(Al)), 3 - зависимость температуры от времени (расчет по уравнению (3)); 4 - радиус (R) контактной границы паро-капельное облако - окружающий газ.

Таблица 3. Значения параметров для различных систем, определенные из концентрации активного газа, достаточной для полного превращения металла; P₁₀₀ - давление, при котором достигается 100%-ное превращение металла.

Система	v _{стх} , моль	V _{стх} , л	τ _п , мкс	P ₁₀₀ , 10 ⁵ Па	r _п , м	T _п , К
Al+O ₂ +Ar	0.00085	0.0952	>6.2	0.2	1.72·10 ⁻²	300
Al+NH ₃	0.00113	0.0127	3.6	2	0.62·10 ⁻²	2740
Al+N ₂	0.000567	0.000846	2.1	15	0.15·10 ⁻²	6830

параметров ЭВП, поэтому для определения температур была использована кривая 3.

б) Стехиометрия и модель реакции. Для расчетов естественно предположить, что реакция идет в расширяющемся кольцевом или сплошном цилиндрическом объеме, температура в котором понижается по мере расширения в соответствии с кривой 3 рис.6.

Второе предположение состоит в том, что реакция идет (по крайней мере в объеме этого реакционного цилиндра) только в газовой фазе. Это предположение обосновано тем, что скорости газовых реакций на много порядков превышают скорости реакций газ + жидкое(твердое) тело вследствие торможения последних диффузионными процессами в слое жидких или твердых продуктов. Следует также учитывать, что при реакции в паро-капельной смеси расходование пара на реакцию приведет к нарушению равновесия пар - жидкость, что вызовет испарение частиц. Так что реакция в паровой фазе может идти до тех пор, пока снижение температуры не приведет к полной конденсации.

Важно также отметить, что выходы реакций меньше 100% получаются при количествах реагентов в камере, достаточных для полного превращения. Следовательно, прекращение реакции связано с понижением температуры ниже некоторого порога T_n . Этому порогу соответствуют объем (V_n), радиус (r_n) и время (τ_n) прекращения реакции, которые и являются параметрами, характеризующими ее кинетику. Объем и радиус прекращения реакции связаны между собой соотношением:

$$V_n = \pi \cdot r_n^2 \cdot l, \quad (3)$$

где l - длина взрывающегося проводника.

Эти параметры определяют количество активного газа $v = P \cdot V_n / RT$, который может вступить в реакцию, а следовательно - выход реакции $\eta = (v_0 - v) / v_0$, где v_0 - стехиометрически необходимое количество газа, v - количество газа, оставшегося в реакционном цилиндре.

Рассчитанное из длины и диаметра проводника количество Al составляет 0.00113 моль. Рассчитанные стехиометрические количества активных газов приведены в таблице 3.

в) Расчет характеристик реакции по концентрации активного газа, при которой достигается $\eta=100\%$. Для оценки r_n , T_n и τ_n примем, что в реакционном цилиндре выгорает весь газ. Давление, при котором происходит 100%-ное превращение в этих газах определено из рис.1-3 и из литературных данных*, эти давления и необходимые объемы газов приведены в таблице 3.

Расчет радиусов и температур прекращения реакции по уравнениям (2) и (3) с использованием кривой 4, приведенной на рис.6., дал значения, приведенные в той же таблице. Из этих данных видно, что r_n и T_n для азота физически не корректны: реакция по этому расчету прекращается на участке разгона паро-капельной смеси, в области роста температуры. Это объясняется грубостью принятой оценки, которая не учитывает, что не весь газ в реакционном объеме успевает прореагировать. Кроме

того, это может быть связано с изменением механизма реакции.

Приведенные значения $r_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$, рассчитанные из экспериментальных данных по полному превращению металла, тем не менее вполне соответствуют обычным представлениям о химической активности газов по отношению к алюминию: она уменьшается в ряду $\text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$. Однако для установления механизма ЭВП необходимо устранение некорректности величин $r_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$ и подтверждение этого ряда с учетом всей кривой выход - концентрация, а также рассмотрение его с точки зрения термодинамики, строения реагентов и с учетом конкретных возможных схем превращения.

г) Расчет по кинетическому уравнению. Параметры $r_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$ можно оценить из изменения выхода с изменением концентрации активного газа с использованием той же зависимости $T(\tau)$ (рис.б., кривая 3). При этом примем, что реакция в реакционном цилиндре происходит в газовой фазе после испарения металла и прекращается при понижении температуры до $T_{\text{п}}$. Систему характеризует $V_{\text{п}}$ (объем прекращения реакции, независимый от концентрации) и $V_{\text{стх}}$ (стехиометрический объем, зависящий от c_0).

Существует две причины изменения $\eta(c_0)$:

а) геометрическая причина; так как $V_{\text{п}} = \text{const}$, а $V_{\text{стх}} \sim 1/c_0$, то $\eta \sim 1/c_0$ и выход растёт с уменьшением концентрации;

б) кинетическая причина; так как с увеличением c_0 скорость реакции растёт, то $\eta \sim c_0$, то есть выход растёт с увеличением концентрации.

Этим причинам соответствуют две модели реакции:

1. $V_{\text{п}} > V_{\text{стх}}$, тогда

$$\eta = 1 - \frac{c \cdot V_{\text{п}}}{v_0}, \text{ где } c = \frac{c_0}{[1 + c_0^{n-1} (n-1)F]^{\frac{1}{n-1}}} \text{ или } c = c_0 e^{-F} \quad (4)$$

c_0 - начальная концентрация активного газа; v_0 - количество молекул активного газа,

n - порядок реакции; $F = \int_0^{\tau_{\text{п}}} k(\tau) d\tau$ - не зависящая от концентрации функция,

характеризующая реакционную способность системы, где $k(\tau)$ - изменяющаяся во времени (с изменением температуры) константа скорости реакции.

В данном случае преобладает геометрическая причина. Экспериментальные данные показывают, что этот случай не реализуется, теоретическая зависимость $\eta(c_0)$ противоположна экспериментальной.

2. $V_{\text{п}} < V_{\text{стх}}$, тогда

$$\eta = \frac{V_{\text{п}}}{v_0} (c_0 - c). \quad (5)$$

Оценка зависимостей $\eta(c_0)$ для различных порядков реакции показала, что при всех порядках реакции, кроме случая $n=0$, η растёт с увеличением c_0 , то есть для этого случая реализуется кинетическая причина изменения $\eta(c_0)$. Отсюда следует важный вывод: не весь активный газ успевает прореагировать даже в объёме реакционного

цилиндра.

Для реакции Al в N₂ было установлено, что экспериментальная зависимость $\eta(c_0)$ лучше всего описывается уравнением (5) при $n=0.5$:

$$\eta = \frac{V_n \cdot F \cdot c_0^{0.5}}{v_0} - \frac{F^2 \cdot V_n}{4v_0}. \quad (6)$$

Графический анализ дал следующие значения: $F=0.308$; $V_n=0.0056$ л. Рассчитанные по уравнениям (2-3) величины r_n , T_n и τ_n составляют: $r_n=4.04$ мм, $T_n=4950$ К, $\tau_n=2.84$ мкс. Сравнение рассчитанных параметров с данными, приведенными в таблице 3 показывает, что расчет по кинетическому уравнению дает физически корректные данные: реакция прекращается на участке понижения температуры. Низкий порядок реакции указывает на то, что она идёт в диффузионной области, то есть её скорость определяется перемешиванием паров - эта ситуация обычна для высокотемпературных реакций.

Таким образом, предложена методика, позволяющая на основании экспериментальных данных о выходах химических реакций и скоростях расширения паро-капельного облака оценить T_n , r_n и τ_n , а также V_n , $F(k, \tau)$ и порядки реакций n . На основании таких расчётов могут быть сформулированы предположения о механизмах реакций.

Найденные таким образом параметры могут быть также использованы для определения условий получения металлов, их соединений и композитов в дополнение к термодинамическим условиям, сформулированным ранее.

д). Химические стадии, катализ и ингибирование химических реакций при ЭВП.

Сопоставление экспериментальных данных с термодинамическими расчетами и рассчитанными кинетическими параметрами дает принципиальную возможность высказать определенные соображения о механизмах химических реакций при ЭВП и о влиянии на них давления инертных газов.

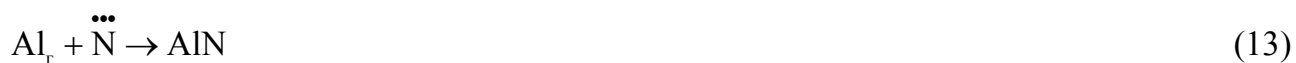
В работе приведены наиболее вероятные с точки зрения полученных результатов промежуточные химические реакции.



В соответствии с предложенной выше моделью лимитирующими могут быть бимолекулярные стадии (9) и (10). В случае кислорода после конденсации металла реакция (11) также возможна, но она резко замедляется твердыми продуктами, которые блокируют поверхность Al. T_n в этом случае должна определяться $T_{пл}(Al)=660$ °С, но, видимо, часть Al успевает прореагировать после взрыва и это

расширяет область реакции до 300 К.

В случае NH_3 , наряду с реакцией (7), могут протекать реакции:



В отличие от $\text{Al}+\text{O}_2$ лимитирующей является бимолекулярная стадия (13) и $T_{\text{п}}$ должна определяться образованием атомов N. Это может быть в том случае, если реакция (12) является равновесной. Термическое равновесие достигается при $T=3300$ К, что, видимо, является завышенной оценкой $T_{\text{п}}$.

В случае N_2 , как и в случае NH_3 , наибольшую скорость будет иметь взаимодействие через атомарный азот. Однако, в отличие от NH_3 , образование атомарного азота в больших количествах возможно только около $T_{\text{равн}}=7000$ К. При этой температуре также образуется атомарный Al, который беспрепятственно реагирует с атомарным азотом по реакции (13).

Следует также отметить, что оценки $T_{\text{п}}$ по $T_{\text{равн}}$ превышают полученные расчетом по кинетике процесса. Такое положение следует считать естественным, так как реакция может идти с большой скоростью при T ниже равновесной и $K_{\text{равн}} < 1$.

Другие реакции и термодинамически и кинетически невозможны, в данном случае разрыв $\text{N}\equiv\text{N}$ определяет скорость и выход реакции.

Таким образом, можно определить следующие критерии выбора условий получения нанопорошков композитов и чистых металлов: активность не должна быть слишком высокой ($V_{\text{п}} < V_{\text{стх}}$), при этом реакция не идет за пределами реакционного цилиндра, а фазовый состав продукта может быть достаточно однородным и легко подбирается концентрацией активного газа; получение чистого металла в активных газах возможно, если продукт взаимодействия неустойчив в объеме реакционного цилиндра.

Выход продукта при ЭВП зависит от общего давления системы в области концентраций, меньших той, при которой достигается полная конверсия металла. В рамках предложенной модели это можно объяснить двумя причинами: во-первых, если для реакции важно нагревание металла, то увеличение концентрации аргона при неизменной c_0 приводит к уменьшению скорости окисления и выхода продукта; во-вторых, передача энергии от Ag к активному газу может привести к увеличению скорости реакции и ее выхода.

В работе с применением метода квазистационарных концентраций Боденштейна показано, что в случае системы $\text{Al}+\text{O}_2+\text{Ag}$ имеет место первый случай, а для системы $\text{Al}+\text{N}_2+\text{Ag}$ - второй.

Влияние химических реакций при ЭВП на свойства образующихся нанопорошков. Реакции, протекающие при ЭВП, влияют на механизм формирования частиц. При ЭВП в среде Ag частицы образуются преимущественно в результате коалесцен-

ции кластеров (первичных капель) металла. При ЭВП в активных газах механизм определяется температурой равновесия химической реакции. В случае $T_{\text{равн}} > T_{\text{кип}}$ металла реакция протекает в газовой фазе и частицы образуются преимущественно в результате конденсации паров химического соединения. При этом возможны как изотропная, так и анизотропная конденсация паров продукта с образованием частиц сферической (Al_2O_3) и неправильной (AlN) формы. Среднечисленный размер неметаллических частиц значительно отличается от размера металлических частиц, полученных ЭВП Al в Ar (таблица 1). В случае $T_{\text{равн}} < T_{\text{кип}}$ реакции протекают в основном на поверхности частиц, что приводит к их неоднородной морфологии. При этом возможно 2 типа реакций: в случае $T_{\text{равн}} \sim T_{\text{кип}}$ реакции могут оказать влияние на процесс формирования частиц образованием на поверхности жидких капель твердой пленки продуктов реакции, препятствующей коалесценции кластеров. Для частиц характерно уменьшение среднечисленного размера (например, ЭВП Al в смеси Ar+i- C_8H_{18} , таблица 1). В случае $T_{\text{равн}} \sim T_{\text{крист}}$ (температура кристаллизации металла) реакции протекают на поверхности твердых частиц и влияния на функцию распределения частиц по размерам не оказывают (например, ЭВП Cu в CO_2 , таблица 1).

В работе показано экспериментально, что пленки химических соединений, образовавшиеся на поверхности частиц при ЭВП в активных газах, не приводят к стабилизации, а в некоторых случаях даже приводят к увеличению активности нанопорошков. Установлено, что образец, содержащий 51% AlN, полностью растворяется в HCl ~в 1.5 раза быстрее, чем образец Al(Ar). Также установлено, что образцы $\text{Cu}(\text{CO}_2)$ и $\text{Cu}(\text{N}_2)$ начинают спекаться при более низких температурах (583 K и 513 K соответственно) по сравнению с образцом $\text{Cu}(\text{Ar})$ (673 K).

После завершения формирования частиц начинается процесс агрегации. Основной величиной, характеризующей механизм агрегации, является фрактальная размерность D , зависящая от типа ассоциации частиц и характера их движения.

Значения D для образцов, полученных ЭВП Al и Cu в различных атмосферах, показывают (таблица 1), что для всех образцов сборка фрактальных кластеров осуществляется в результате присоединения частиц к растущему фрактальному кластеру как при прямолинейном движении частиц, так и в результате броуновского движения.

В случае ЭВП Al и Cu в среде Ar эволюция фрактальных кластеров может выглядеть следующим образом: на первом этапе частицы прочно прикрепляются к растущему агрегату за счет спекания и образования металлических связей при температурах, не сильно отличающихся от температуры плавления металла. Уменьшение концентрации частиц и снижение температуры системы приводят к снижению скорости роста агрегатов, при достижении определенного числа частиц в агрегатах (таблица 1) их рост прекращается.

Из-за низкой концентрации образовавшихся агрегатов дальнейшее взаимодействие между ними в газовой фазе практически отсутствует и может

продолжаться лишь после разделения аэрозоля и сбора нанопорошка в контейнере. Первичное взаимодействие между агрегатами может осуществляться за счет образования Ван-дер-ваальсовых связей с образованием агломератов. Затем, благодаря образованию металлической связи за счет диффузии атомов, эта связь может укрепляться, но это происходит очень медленно. Рост агломерата продолжается до достижения им некоторых критических размеров (таблица 1), определяемых действием внутренних напряжений, возникающих из-за двух причин: тепловых флуктуаций и гравитационных эффектов.

При ЭВП Al и Cu в активной атмосфере образование агрегатов, видимо, происходит при более высокой концентрации частиц, о чем свидетельствует снижение фрактальной размерности (таблица 1), это связано с увеличением вклада броуновского движения частиц в механизм образования агрегатов. Значительное влияние на размер образующихся агрегатов должен оказывать химический состав поверхности частиц. В активной атмосфере в случае Al в основном происходит увеличение среднего размера агрегатов и уменьшение среднего размера агломератов, для Cu ситуация носит противоположный характер. В работе эти эффекты связаны с полярностью образующихся поверхностных соединений и плотностью образуемых ими пленок.

Влияние температуры газа в камере на свойства нанопорошков. Проведенное в обзоре литературы рассмотрение условий образования металлических наночастиц и химических соединений показало, что изменение температуры газа на $10 \div 30$ К не должно существенно повлиять на эти процессы. Однако образование агрегатов при $T < T_{пл}$ и особенно агломератов ($T \approx T_{камеры}$) может существенно зависеть от T . Так, например, скорость коагуляции частиц прямо пропорциональна температуре. Таким образом, снижая температуру в зоне ЭВП охлаждением газа-носителя, можно снизить, по крайней мере, степень агломерации.

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что охлаждение газа-носителя оказывает влияние на структурные характеристики нанопорошков (строки 1, 8 и 9 в таблице 1). Из величин D следует, что при охлаждении происходит увеличение вклада броуновского движения в механизм роста фрактальных агрегатов, причем наблюдается тем больший вклад, чем ниже температура. При охлаждении аэрозоля происходит также существенное снижение размеров образующихся агрегатов. Это свидетельствует об образовании агрегатов далеко за пределами реакционной зоны. Однако, объединение агрегатов в агломераты при этом не происходит. Независимо от степени охлаждения средний размер агрегатов практически одинаков.

Интересно, что охлаждение взрывной камеры до $T = 18$ °С приводит к снижению среднего размера частиц (таблица 1) и влияет на их морфологию. На рис.5. приведено изображение частицы, полученной при охлаждении до этой температуры. Из рисунка видно, что поверхность частицы покрыта полусферами диаметром приблизительно 5-10 нм, что, вероятно, свидетельствует о незавершенном процессе коалесценции

кластеров металла образовавшихся при ЭВП. Эти данные говорят о том, что при ЭВП в инертном газе, когда поверхность частиц металла не защищена пленкой химического соединения, не только агломерация, но и коалесценция частиц продолжается при достаточно низких температурах.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложен подход к исследованию кинетики процессов, протекающих при электровзрыве металлов в химически активных газах основанный на экспериментально определенной зависимости выхода реакции от исходной концентрации активного газа, радиуса расширяющегося паро-капельного облака от времени и термодинамики возможных стадий; рассмотрение проведено для систем: $\text{Al}+\text{O}_2+\text{Ar}$, $\text{Al}+\text{O}_2+\text{N}_2$, $\text{Al}+\text{N}_2$, $\text{Al}+\text{N}_2+\text{Ar}$, $\text{Al}+\text{NH}_3$, $\text{Al}+\text{NH}_3+\text{Ar}$, $\text{Al}+\text{i-C}_8\text{H}_{18}+\text{Ar}$, $\text{Cu}+\text{CO}_2$, $\text{Cu}+\text{N}_2$.
2. Предложена модель электровзрыва проводника в активном газе, в которой использовано предположение о газофазном характере химических реакций и установлена связь между выходом реакции, начальной концентрацией и функцией реакционной способности F . Модель позволяет по экспериментальным данным определять характерные для ЭВП в активном газе параметры: объём, радиус, время, температуру прекращения реакции и функцию F .
3. Сформулирован критерий выбора условий для получения нанопорошков заданного химического состава, который базируется на том, что реакционный объём обычно меньше объёма взрывной камеры и стехиометрического объёма.
4. При помощи химического анализа, ТЭМ, а также РФЭС проведены исследования зависимости внутренней структуры, формы и состава наночастиц и функций распределения их по размерам от условий получения. Показано, что поверхностные плёнки продуктов формируются соединениями металла в низкой степени окисления и что эти плёнки получаются недостаточно плотными для защиты частиц от окисления. Установлена высокая химическая активность получаемых композитов и чистых металлов. Получены нанопорошки, пригодные как активные реагенты для получения других наноматериалов.
5. Методами седиментации в гравитационном и центробежном поле совместно с результатами ТЕМ экспериментально показано, что условия при ЭВП влияют на степень агрегации и агломерации нанопорошков. В случае ЭВП Al в активной атмосфере (по сравнению с инертной) может иметь место как увеличение, так и снижение среднего размера агрегатов, при этом агломерация агрегатов полностью отсутствует. В случае Cu при ЭВП в активной атмосфере имеет место существенное снижение размеров агрегатов, но степень агломерации увеличивается. Наблюдаемые явления связываются со свойствами поверхностных плёнок, образующихся на поверхности частиц во время и после ЭВП.
6. Экспериментально исследовано влияние температуры газа на свойства нанопорошков, полученных в инертном газе. Показано, что охлаждение приводит к снижению среднего размера частиц и агрегатов и прекращению образования агломератов, что указывает на продолжение процессов за пределами нагретой зоны.

7. Проведено определение фрактальной размерности D агрегатов для полученных нанопорошков. Показано, что при ЭВП в активной атмосфере агрегаты формируются в основном в условиях более высоких температур и концентраций частиц.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. В.В. Шаманский, М.И. Лернер, Г.Г. Савельев, Т.А.Юрмазова. Получение ультрадисперсных веществ электровзрывом металлов в активных газах.//Материалы I Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". Томск: Изд-во ТПУ, 2000, т. 1, с. 173-176.
2. Савельев Г. Г., Лернер М.И., Шаманский В. В., Юрмазова Т. А. Термодинамика взаимодействия металла с активным газом при электровзрыве проволоочки.//Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник науч. трудов V Всероссийской конференции. Часть I. Екатеринбург: УРО РАН, 2001, с.137-140.
3. Лернер М.И., Шаманский В. В., Савельев Г. Г., Юрмазова Т. А. Химическая реакция металла с активным газом при электровзрыве проволоочки. Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник науч. трудов V Всероссийской конференции. Часть I. Екатеринбург: УРО РАН, 2001, с.140-145.
4. Lerner M. I., Shamanskii V. V., Savel'ev G. G., Yurmazova T. A. Chemical reactions between metals and active gases in the electric explosion of wires for the production of nanopowders.//Mendeleev communication, 2001, v. 11, № 4, pp. 159-161.
5. Шаманский В. В., Степанян Е. В., Юрмазова Т. А., Савельев Г. Г., Лернер М. И. Влияние условий получения и хранения на дисперсность электровзрывных нанопорошков металлов.//Материалы II Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". Томск: Изд-во ТПУ, 2002, т. 2, с. 228-230.
6. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В., Маханько М. В., Шаманский В. В. Применение метакрилатсодержащих полимеров для вольтамперометрического определения фаз меди на поверхности//Химия и химическое материаловедение: Сб. науч. тр. под ред. Марьянова Б. М. Томск: Изд-во Том. госуниверситета, 2001. с. 46-49.
7. Lerner M., Shamanskii V. Synthesis of Nanoparticles by High Current Pulses.//X APAM Seminar and III Conference "MATERIALS OF SIBERIA", "NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY" devoted to 10th anniversary of APAM proceedings. Novosibirsk, 2003, pp. 136-137.
8. Shamanskii V. V., Stepanyan E. V., Saveliev G. G. Obtaining and properties of the copper nano-dimensional powders.//IX International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists "Modern Techniques and Technologies" (MTT' 2003). Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 2003, pp. 198-200.
9. Шаманский В. В., Степанян Е. В., Савельев Г. Г. Исследование процессов агрегации и агломерации в электровзрывных нанопорошках// Труды X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии СТТ'2004". Томск, 2004, т. 2, стр. 91-92.