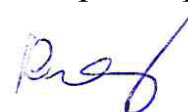


на правах рукописи



Пустовалов Алексей Витальевич

**ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА
ПРОВОДНИКОВ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ
НАНОПОРОШКОВ**

Специальность 05.14.12 – техника высоких напряжений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Коршунов Андрей Владимирович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Шнеерсон Герман Абрамович, член-корреспондент Российской академии наук, доктор технических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, г. Санкт-Петербург, профессор кафедры «Техника высоких напряжений, электроизоляционная и кабельная техника».
Бекетов Игорь Валентинович, кандидат технических наук, Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией импульсных процессов.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), г. Томск.

Защита состоится «29» апреля 2015 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.269.10 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2800/worklist>

Автореферат разослан «12» марта 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.10
доктор технических наук, профессор



А.В. Кабышев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие нанотехнологий является одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. К важнейшим направлениям нанотехнологий относится получение объектов нанометрового размера, в частности, нанопорошков металлов. При переходе от массивных металлов к высокодисперсным порошкам и наночастицам изменяется ряд фундаментальных свойств материала (температура плавления, работа выхода электронов, химическая активность и др.). Это позволяет получать новые металлические и композиционные материалы с улучшенными механическими, электрофизическими, магнитными, физико-химическими характеристиками.

Одним из методов получения металлических нанопорошков является электрический взрыв проводников (ЭВП). Варьирование параметров ЭВП позволяет получать нанопорошки с многоуровневой структурной организацией (монокристалл, поликристалл) и заданным интервалом распределения частиц по размерам, что позволяет контролировать характеристики конечного продукта. Для метода ЭВП характерны низкая энергозатратность, связанная с импульсным подводом энергии к проводнику, простота технологии, доступность исходного сырья.

При получении металлических нанопорошков в условиях ЭВП используют инертные газы (Ar, Xe, He) или газы с относительно низкой химической активностью (H_2 , N_2 , CO). Характеристики газовой среды определяют протекание процесса взрыва и оказывают существенное влияние на формирование металлических частиц. Несмотря на большое число работ в области электрического взрыва проводников влияние газовой среды на закономерности взрыва систематически не изучено, методики расчёта параметров ЭВП с учетом свойств газовой среды отсутствуют. В связи с этим исследование влияния характеристик газовой среды на закономерности протекания ЭВП и свойства металлических нанопорошков имеют важное фундаментальное и прикладное значение. Несомненный интерес для практического применения металлических нанопорошков представляет упрощение технологии пассивирования металлических частиц с целью повышения устойчивости порошков при их хранении и использовании.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», проект «Исследование коллоидно-химических свойств нанодисперсий и органоэрозоль металлов и их сульфидов, получаемых диспергационными методами» (ГК № П1042 от 31.05.2010 г.), проект «Исследование электрокинетических явлений в нанодисперсных лиозолях и аэрозолях металлов, полученных методом импульсных электрических разрядов в газовых и жидких средах» (ГК № П270 от 23.07.2009 г.).

Цель диссертационной работы: установить влияние давления, состава и электрической прочности газовой среды на энергетические характеристики электрического взрыва проводников и на дисперсность, фазовый состав и физико-химические свойства получаемых металлических нанопорошков.

Идея работы заключается в контроле параметров ЭВП и характеристик получаемых металлических нанопорошков при изменении свойств газовой среды.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие **задачи:**

1. Экспериментально определить параметры ЭВП Al и Fe (C, U_0, L_k, l, d), обеспечивающие критический режим взрыва в атмосфере воздуха и аргона при давлении от 1 до 6 атм. Установить закономерности изменения энергетических параметров ($e/e_c, \eta, t_{ЭВП}, j$) критического режима взрыва при изменении состава и давления газа.

2. Установить количественные зависимости $\lambda_k = f(\varepsilon, \nu)$, $\eta_k = f(\varepsilon)$, необходимые для расчета параметров критического взрыва в атмосфере аргона при заданном давлении.

3. Исследовать закономерности протекания ЭВП в режимах, отличных от критического. Установить характер изменения энергетических параметров ЭВП при изменении газовой среды с воздуха на аргон.

4. Исследовать влияние давления аргона на среднеповерхностный диаметр частиц с учетом изменения пробивного напряжения газа при изменении его давления.

5. Установить влияние энергии, вводимой в проводник, и энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, на дисперсность и физико-химические свойства нанопорошков Al и Fe при постоянстве остальных параметров ЭВП.

6. Определить целесообразность использования методики пассивирования металлических нанопорошков непосредственно в процессе ЭВП в атмосфере аргона с добавками кислорода и углекислого газа.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Предложен оригинальный способ исключения влияния дуговой стадии разряда ЭВП, заключающийся в отводе энергии дуги с использованием дополнительного разрядника, который позволяет установить влияние дуговой стадии разряда на формирование частиц металлического порошка.

2. Экспериментально установлены зависимости между энергетическими характеристиками ЭВП, давлением газовой среды и переменными ε, λ и ν . Предложены системы эмпирических уравнений, позволяющих рассчитать параметры ЭВП, обеспечивающие выбранный режим взрыва.

3. Предложен критерий, связывающий давление газа, длину взрываемого проводника и напряжение зажигания дуговой стадии разряда $U_3 = f(P^{0,25}l)$ при

ЭВП в критическом режиме взрыва, который является универсальным для ЭВП различных металлов в различных газовых средах.

4. Экспериментально установлено, что отключение дуговой стадии разряда приводит к увеличению среднего размера частиц Al на 15 %, Fe – на 50 % при условии ввода в проводник энергии до $2e_c$.

5. Введение в атмосферу Ar добавок CO₂ от 0,06 до 0,08 г_{CO2}/г_{Me} в процессе ЭВП Al и Fe позволяет получать пассивированные металлические нанопорошки с низкой степенью агломерированности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика расчета параметров заданного режима ЭВП в атмосфере аргона с учетом давления газа, основанная на экспериментальных зависимостях между энергетическими характеристиками ЭВП, давлением газовой среды и обобщенными переменными подобия ЭВП ε , λ и ν .

2. Критерий, определяющий условие зажигания дугового разряда в критическом режиме ЭВП $U_3 = f(P^{0,25} \cdot l)$.

3. Увеличение энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда до $2e_c$ при ЭВП Al, приводит к уменьшению среднеповерхностного диаметра частиц на 15 %, при ЭВП Fe – на 50 %.

4. Усовершенствованный метод пассивирования нанопорошков Al и Fe непосредственно в процессе ЭВП, заключающийся во введении O₂ в атмосферу Ar до 0,04 г_{O2}/г_{Al} или CO₂ до 0,08 г_{CO2}/г_{Al} при получении Al, и до 0,03 г_{O2}/г_{Fe} или 0,06 г_{CO2}/г_{Fe} при получении Fe, позволяющий получать нанопорошки с низкой степенью агломерированности.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. На основании результатов работы рассчитаны параметры (C , U_0 , L_k , l , d) технологического процесса получения нанопорошков из платинородиевого сплава в атмосфере Ar и изготовлена установка для американской фирмы “Owens Corning Science & Technology LLC” (контракт № 3-673/2013КУ).

2. Предложена методика расчета параметров ЭВП (C , U_0 , L_k , l , d) с учетом давления газа, которая может быть использована для расчета начальных условий ЭВП различных металлов в различных газовых средах.

3. Результаты исследования влияния дуговой стадии разряда на дисперсность порошков позволили уточнить существующие режимы ЭВП для получения порошков тугоплавких металлов (Fe, Ni, Mo, W, Pt).

Личный вклад соискателя заключается в постановке задач и программы исследования, в обработке и интерпретации экспериментальных и расчетных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов диссертационной работы. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертационной работы доложены и обсуждены на XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург); Третьем международном форуме по нанотехнологиям (г. Москва); XV, XVIII, XVII международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск); VIII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград); 3-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Наноматериалы и технологии» (г. Улан-Удэ); VII международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST 2012» (г. Томск)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 работа, в том числе 4 статьи в журналах из списка ВАК, 2 статьи в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 132 страницах, включает 66 рисунков, 22 таблицы и список литературы из 94 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и поставлены задачи исследования, сформулированы новизна, защищаемые положения и практическая значимость работы.

В первой главе приведены результаты обзора литературных данных о влиянии характеристик ЭВП на свойства получаемых порошков. Проанализирована роль энергии, вводимой в проводник, и энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, состава газовой атмосферы и давления на дисперсность и фазовый состав получаемых частиц. Приведено феноменологическое описание процесса ЭВП, обсуждены закономерности разрушения проводника в зависимости от начальных условий взрыва. Проанализированы методы расчета начальных условий ЭВП, обеспечивающих необходимый режим взрыва. Обоснована постановка цели и задач исследования.

Во второй главе описана экспериментальная установка, представлены методики исследования процесса ЭВП, аналитические методики определения свойств получаемых порошков металлов.

Исследование процесса ЭВП и получение образцов порошков металлов осуществляли с использованием установки, схема которой представлена на рисунке 1.

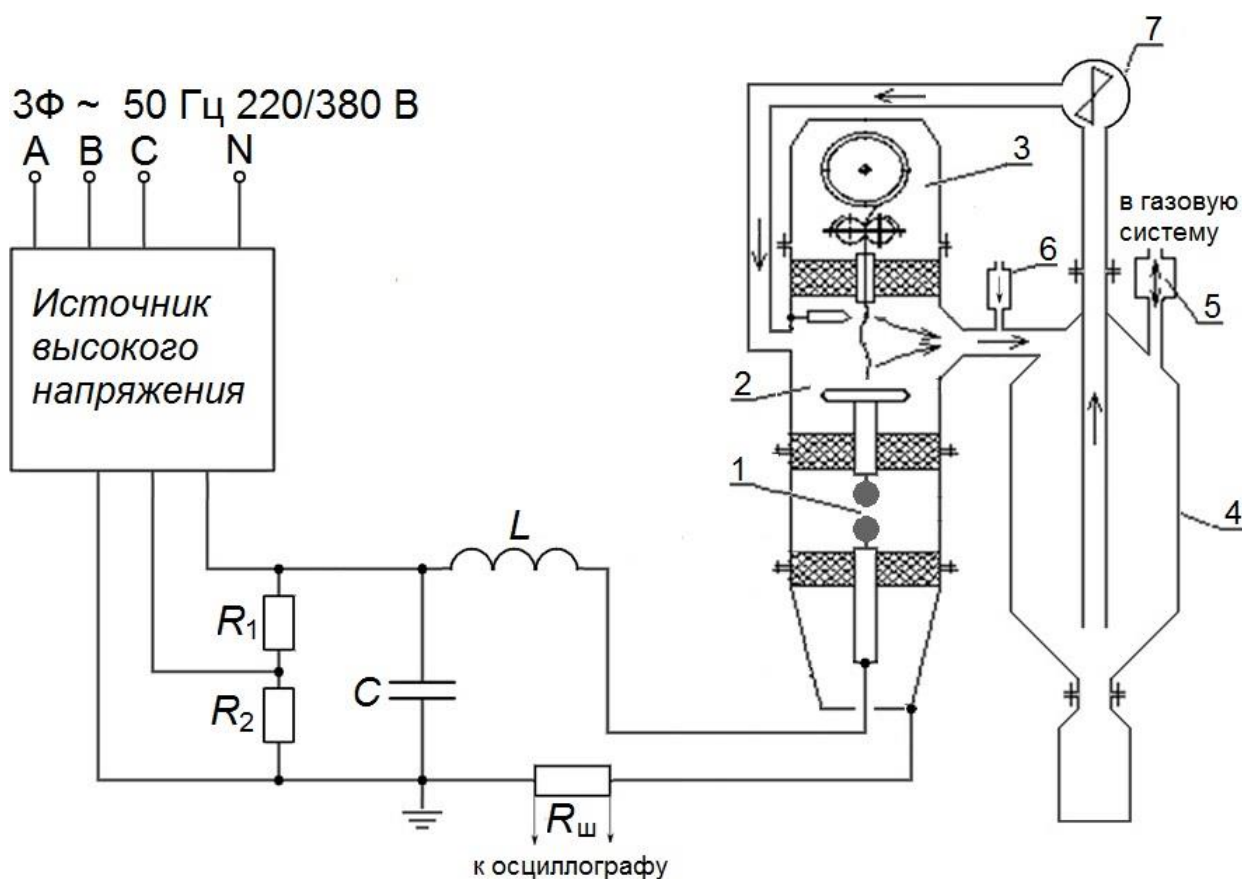


Рисунок 1 – Схема установки: 1 – коммутатор (P_1), 2 – реактор, 3 – устройство подачи проволоки, 4 – устройство улавливания порошка, 5 – фильтр напуска и забора газа, 6 – ротаметр, 7 – вентилятор.

Установка работает следующим образом. Источник высокого напряжения заряжает конденсатор (C) до заданного уровня. Устройство подачи проводника (3) обеспечивает выпрямление и подачу проволоки в реактор (2) технологического модуля. При приближении проводника к высоковольтному электроду происходит срабатывание коммутатора (1) и конденсатор разряжается на участок проволоки между высоковольтным и заземленным электродами. Проводник взрывается, продукты взрыва с помощью устройства улавливания порошка (4) собираются в контейнере. Далее процесс повторяется. Электрический взрыв проводников осуществляли в атмосфере воздуха при н.у. (давление 1 атм, температура 20°C), в атмосфере аргона при давлении от 1 до 6 атм, а также в смеси аргона с O_2 и CO_2 при давлении 2 атм.

Режимы электрического взрыва, удельную энергию, вводимую в проводник при взрыве (e), удельную энергию выделяемую в дуговой стадии разряда (e_d), коэффициент передачи энергии от накопителя к проводнику (η), время протекания процесса ($t_{\text{ЭВП}}$) и плотность тока (j) определяли по

осциллограммам тока по методике ¹. Параметры ЭВП оценивали с использованием обобщенных переменных²:

$$\varepsilon = \frac{CU_0^2 \cdot 10^{-18}}{n^2 d^4 Z}, \left[\frac{\text{Джс}}{\text{м}^4 \text{Ом}} \right]; \lambda = \frac{l \cdot 10^{-6}}{nd^2 Z}, \left[\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} \right]; \nu = \frac{10^3 \cdot \sqrt{LC}}{d}, \left[\frac{\text{с}}{\text{м}} \right] \quad (1)$$

где C – емкость конденсаторной батареи [Ф]; U_0 – зарядное напряжение [В]; d – диаметр проводника [м]; Z – волновое сопротивление контура [Ом]; l – длина взрываемого проводника [м]; L – индуктивность контура [Гн]; n – число взрываемых проводников.

На основе анализа литературных данных были выбраны граничные условия:

$$\begin{aligned} 0,08 &\leq \varepsilon \leq 1,8 \\ 3,7 &\leq \nu \leq 6,4 \\ 0,4 &\leq \lambda \leq 5,9 \end{aligned}$$

Исследование влияния давления аргона на протекание процесса ЭВП приводили в два этапа. На первом этапе изучено влияние давления аргона на критический режим взрыва (кривая 2 на рисунке 2, а), определены зависимости λ_k от ε и ν , η_k от ε в атмосфере воздуха и аргона. На втором – исследовали режимы ЭВП с длиной проводника, меньшей длины, обеспечивающей критический взрыв. Определены зависимости η/η_k от λ/λ_k и e/e_c от λ/λ_k при постоянстве ε и ν для режимов без паузы тока (кривая 3 на рисунке 2, а).

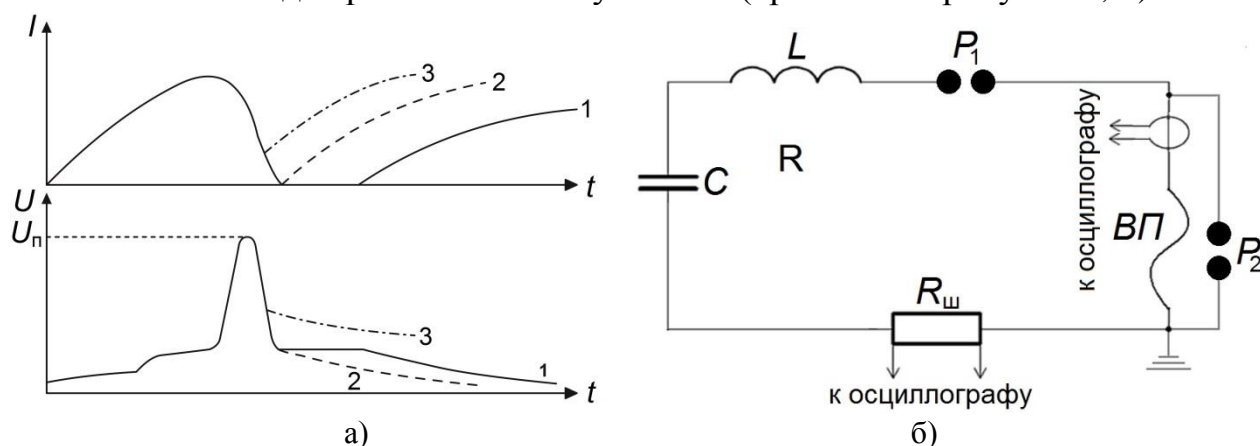


Рисунок 2 – а) Осциллограммы тока и напряжения ЭВП: 1- режим с паузой тока; 2 – критический режим; 3 – режим без паузы тока

б) LC контур с дополнительным разрядником. P_1 – основной коммутатор; P_2 – дополнительный коммутатор; ВП – взрываемый проводник

¹ Кварцхава, И.Ф. Осциллографическое определение энергии электрического взрыва проволочек / Кварцхава И.Ф., Бондаренко В.В. Плютто А.А. и др. // Ж. эксп. и Теор. Физ. – 1956. – Т.31, – Вып. 5, – С. 745-751

² Азаркевич, Е. И. Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников / Е. И. Азаркевич // ЖТФ. – 1973. – Т. 43. – № 1. – С. 141

Для изучения влияния дуговой стадии разряда на свойства получаемых порошков в установку был добавлен дополнительный коммутатор (рисунок 2, б), роль которого заключалась в шунтировании дуговой стадии разряда. Разрядник коммутировался пиком перенапряжения (U_p) (рисунок 2, а), возникающим в момент электрического взрыва проводника.

Для исследования влияния газовой среды на процесс ЭВП и свойства получаемых порошков были выбраны алюминиевые и железные проводники. Выбор материала проводников обусловлен различием их физических свойств и практической значимостью нанопорошков этих металлов. Для электрического взрыва проводника использовали алюминиевую проволоку марки АТ диаметром 0,35 и 0,25 мм и низкоуглеродистую стальную проволоку марки СВ08 диаметром 0,35 и 0,20 мм.

Форму и размеры частиц металлических порошков определяли с использованием просвечивающего (JEM-2100F) и растрового (JSM-7500F) электронных микроскопов, по фотографиям образцов строили гистограммы распределения частиц по диаметру. По площади удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков, измеренной с помощью прибора «Сорбтометр–М» по методу БЭТ, рассчитывали среднеповерхностный диаметр частиц (d_s). Массовую долю металла в порошках определяли с использованием волюмометрического анализа по объему водорода. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($Cu_{K\alpha}$ -излучение). Физико-химические процессы при нагревании порошков в атмосфере аргона и воздуха изучали с использованием метода дифференциально-термического анализа (ДТА) (термоанализатор SDT Q 600), скорость нагрева 10 °С/мин, объемная скорость потока рабочего газа 100 мл/мин.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования влияния давления аргона на протекание ЭВП и изменение основных характеристик взрыва, таких как вводимой в проводник энергии, энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, и коэффициента передачи энергии от накопителя к проводнику.

Анализ полученных данных для критического режима взрыва Al и Fe проводников в атмосфере воздуха показал, что описанные в литературе зависимости $\lambda_k = f(\varepsilon, v)$, $e_k = f(\varepsilon, \lambda, v)$ и $\eta_k = f(\varepsilon)$ недостаточно точны для использования их в расчетах. Для более точного вычисления параметров ЭВП, обеспечивающих условия критического режима взрыва, предложены системы уравнений:

$$\text{для Al: } \begin{cases} \lambda_k = 2,5(\varepsilon \cdot v)^{0,53} \\ \eta_k = 36\varepsilon^{-0,5} \end{cases}, \quad (2) \quad \text{для Fe: } \begin{cases} \lambda_k = 3\varepsilon^{0,53} \\ \eta_k = 45\varepsilon^{-0,35} \end{cases}, \quad (3)$$

Расчет критических режимов ЭВП в атмосфере Ar при различных давлениях осуществляли относительно ЭВП в атмосфере воздуха при н.у. Исследования ЭВП в атмосфере Ar при давлениях от 1 до 6 атм позволили установить, что параметры критического взрыва в Ar при давлении 6 атм

совпадают с параметрами критического взрыва в воздухе при н.у. С уменьшением давления Ar снижается пробивное напряжение газа, при этом для обеспечения критического режима взрыва длина проводника должна быть увеличена.

Исследования напряжения зажигания дуговой стадии разряда (U_3) в критическом режиме взрыва показали, что U_3 при различных давлениях Ar и различных значениях длины взрываемого проводника для ЭВП одного металла описываются функцией $P^{0,25}l$ (рисунок 3). Для определения напряжения зажигания дугового разряда в критическом режиме взрыва соотношение ($P^{0,25}l$) может быть использовано в качестве критерия, сходного с критерием для разряда в газе.

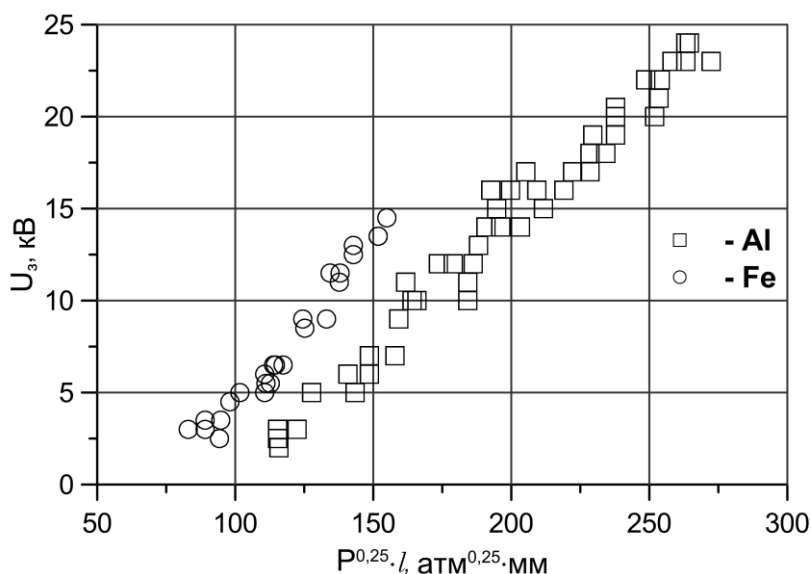


Рисунок 3 – Зависимость напряжения зажигания дугового разряда в критическом режиме ЭВП от произведения $P^{0,25} \cdot l$.

На основании проведенных исследований предложено уравнение, позволяющее рассчитать длину проводника, обеспечивающую критический режим ЭВП в атмосфере аргона при различных давлениях относительно расчетной l_k для ЭВП в воздухе при н.у.:

$$l_k^{Ar} = 1,55 \cdot P^{0,25} \cdot l_k^B \quad (4)$$

Исследования режимов ЭВП в воздухе при н.у. при длине проводника, меньшей критической, показали, что рост удельной энергии, вводимой в проводник при взрыве, наблюдается в интервале $0,4 \leq l/l_k \leq 1$ (рисунок 4). При длине взрываемого проводника, меньшей $0,4l_k$, наблюдается снижение удельной энергии, вводимой в проводник, вызванное ранним развитием дуговой стадии разряда.

Аналогичные исследования, проведенные в среде Ar при давлении от 1 до 6 атм, показали, что зависимости, описывающие основные параметры ЭВП при $P = 6$ атм, также совпадают с аналогичными зависимостями для воздуха при н.у. Уменьшение давления Ar приводит к уменьшению пробивного напряжения

газа, и как следствие, к более раннему наступлению момента развития дугового разряда. При этом максимальный уровень вводимой в проводник энергии уменьшается и смещается в сторону больших длин проводника (рисунок 5).

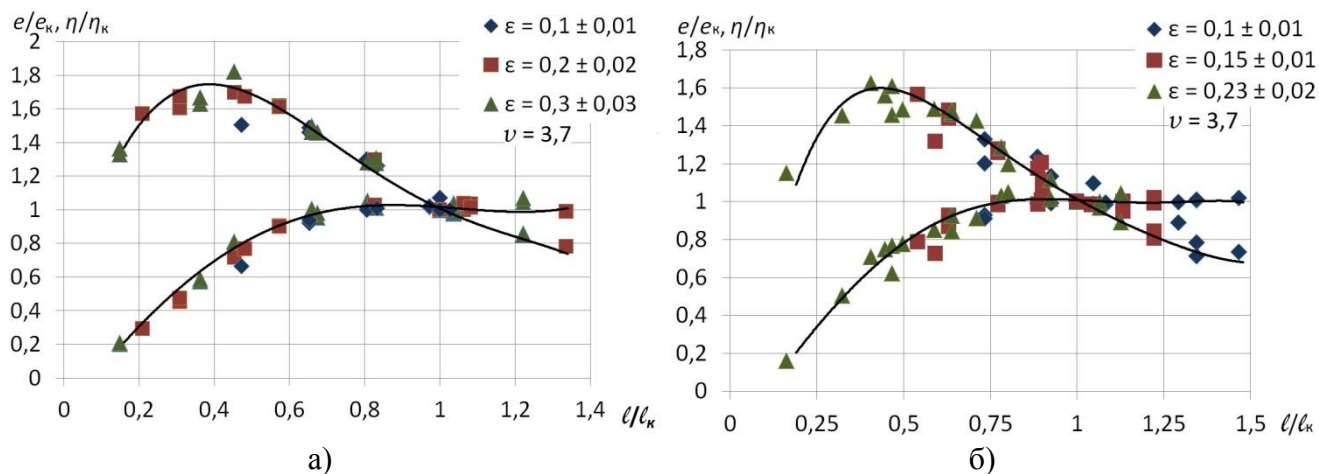


Рисунок 4 – Зависимости параметров ЭВП в воздухе при н.у. от длины взрывающегося проводника: а) Al; б) Fe

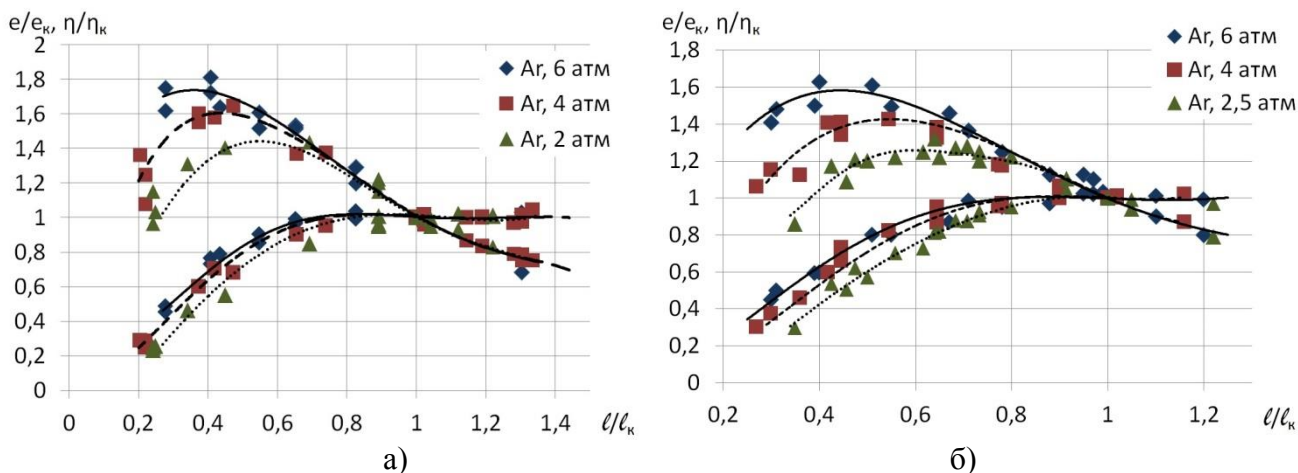


Рисунок 5 – Зависимости параметров взрыва от длины взрывающегося проводника. ЭВП в аргоне при различных давлениях.

- а) Al, $\epsilon = 0,30 \pm 0,03$ Дж/м⁴Ом, $\nu = 3,7$ с/м,
 б) Fe, $\epsilon = 0,23 \pm 0,02$ Дж/м⁴Ом, $\nu = 3,7$ с/м,
 — - функции для ЭВП в воздухе при н.у.

На основании полученных результатов предложены уравнения, позволяющие рассчитать параметры ЭВП Al и Fe в атмосфере воздуха, обеспечивающие режимы с максимальным уровнем энергии, вводимой в проводник при взрыве:

$$\text{для Al: } \begin{cases} \lambda_{min} = 0,4\lambda_k \\ \eta_{min} = 0,7\eta_k \\ \left(\frac{e}{e_c}\right)_{max} = 5,03\epsilon^{0,14}\nu^{-0,36} \end{cases} \quad (5); \quad \text{для Fe: } \begin{cases} \lambda_{min} = 0,45\lambda_k \\ \eta_{min} = 0,65\eta_k \\ \left(\frac{e}{e_c}\right)_{max} = 2,46\epsilon^{0,12} \end{cases} \quad (6)$$

Для расчета максимального уровня вводимой в проводник энергии при взрыве в атмосфере Ar при заданном давлении предложены уравнения:

$$\begin{cases} \lambda_{min}^{Ar} = 2,15P^{-0,42} \cdot \lambda_{min}^{возд.} \\ \eta_{min}^{Ar} = 1,25P^{-0,11} \cdot \eta_{min}^{возд.} \\ \left(\frac{e}{e_c}\right)_{max}^{Ar} = 0,58P^{0,31} \left(\frac{e}{e_c}\right)_{max}^{возд.} \end{cases} \quad (7)$$

Уравнения (7) справедливы как для ЭВП Al, так и для ЭВП Fe.

Таким образом, повышение напряжения пробоя газа при повышении давления (изменении электрической прочности) позволяет отсрочить момент зажигания дугового разряда и тем самым увеличить энергию, вводимую в проводник при ЭВП. Предложена методика расчета критического режима взрыва Al и Fe проводников в атмосфере Ar при заданном давлении. Предложены уравнения, позволяющие рассчитать параметры ЭВП, обеспечивающие режимы с максимальным уровнем e/e_c .

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния давления аргона, вводимой в проводник энергии, и энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, на физико-химические свойства порошков Al и Fe.

Изучение влияния давления аргона на дисперсность получаемых порошков проводили при условии, что коэффициент передачи энергии от накопителя к проводнику изменялся от 90 % до 50 %. В этих условиях энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда, составляла менее 0,5 от энергии, вводимой в проводник. Это позволило исключить ее существенное влияние на формирование частиц порошка.

При увеличении давления Ar среднеповерхностный диаметр частиц увеличивается, что соответствует литературным данным. Увеличение давления Ar от 1,5 до 6 атм позволяет повысить максимальный уровень e/e_c , что, в свою очередь, способствует дальнейшему снижению d_s частиц (рисунок 6).

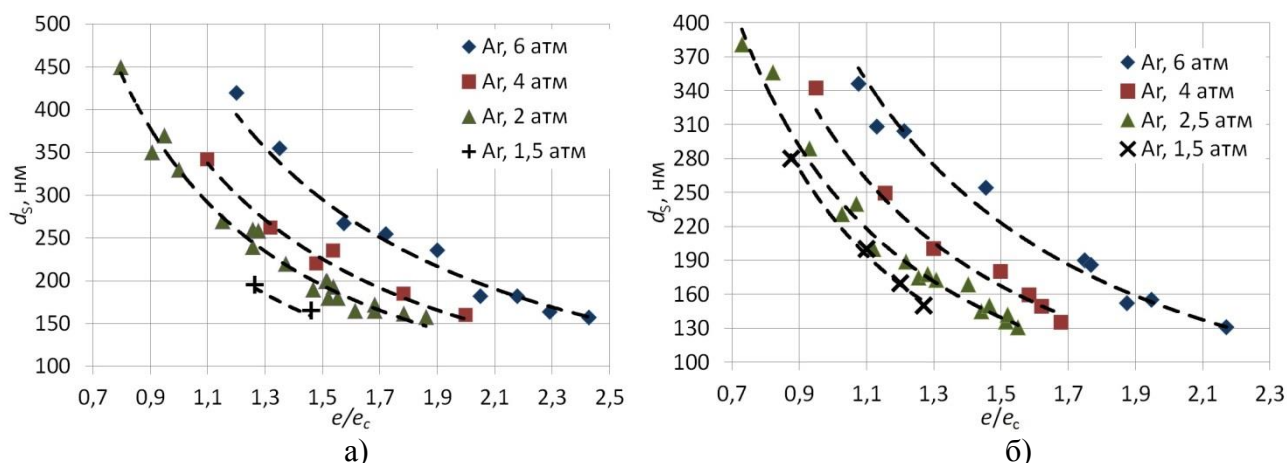


Рисунок 6 – Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц от удельной энергии, введенной в проводник, при различных давлениях аргона: а) Al, б) Fe

На основании полученных данных предложено уравнение зависимости среднеповерхностного диаметра частиц Al и Fe, формирующихся в условиях ЭВП в атмосфере Ar, от энергии, вводимой в проводник:

$$d_s = k \exp^{0,12P} (e/e_c)^{-b} \quad (8)$$

где коэффициенты k и b для Al равны 250 и 1,3, а для Fe – 185 и 1,44, соответственно.

По уравнениям (5–8) был проведен расчет зависимости максимального уровня вводимой в проводник энергии и среднего размера частиц от давления Ar (рисунок 7).

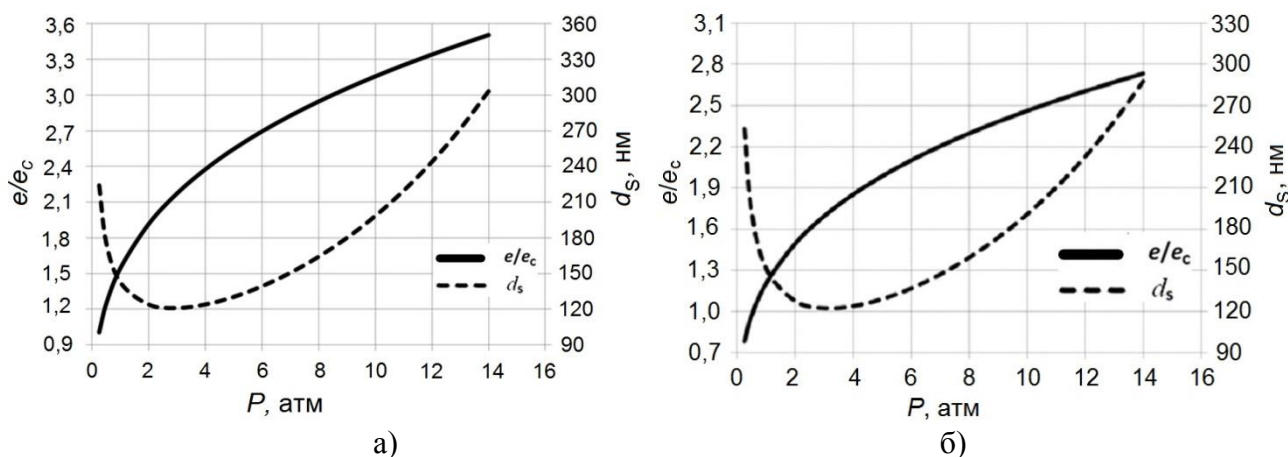


Рисунок 7 – Расчетные зависимости максимального уровня вводимой в проводник энергии при ЭВП и среднего диаметра частиц от давления Ar:
а) Al; б) Fe ($\varepsilon = 0,3$; $\nu = 3,6$)

Из расчетов следует, что максимальный уровень e/e_c возрастает во всем интервале давлений. Наиболее интенсивный рост наблюдается при изменении давления от 0,5 до 6 атм, зависимость d_s от P проходит через минимум в области 2–4 атм. При $P < 2$ атм d_s возрастает с уменьшением давления, что вызвано уменьшением максимального уровня вводимой в проводник энергии. При $P > 4$ атм, несмотря на рост максимального уровня e/e_c , d_s увеличивается. Это вызвано возрастанием сопротивления газа расширяющимся продуктам взрыва, что приводит к увеличению концентрации пара в момент конденсации частиц.

Влияние энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, изучали при постоянном давлении аргона 3 атм, при этом исследовали характеристики порошков, полученных в режимах ЭВП с $20 \leq \eta \leq 90$ %, а также в условиях раннего развития дуговой стадии разряда. Результаты исследования показали, что повышение вводимой в проводник энергии от $0,9e_c$ до $1,9e_c$ позволяет уменьшить d_s частиц более чем в 2 раза (от 400 до 165 нм). Увеличение энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, от $0,9e_c$ до $2e_c$ при $e/e_c = 1,9$ (образцы Al-114 и Al-86, таблица 1) позволяет уменьшить d_s на 10% (от 165 до 150 нм).

Таблица 1 – Влияние энергетических параметров ЭВП на характеристики Al порошков.

Образец	U , кВ	C , мкФ	l , мм	e/e_c	e_d/e_c	$t_{ЭВП}$, мкс	η , %	$S_{уд}$, М ² /Г	d_s , нм	Al ⁰ , мас. %	РФА	ПЭМ				
											$d_{ОКР}$, нм	a_n , нм	a_s , нм	a_m , нм	k	A_{max} , мкм
Al-110	19	1,08	120	0,9	0	2,3	87	5,6	400	96	> 150	160	240	380	0,4	4,1
Al-140	18	1,08	95	1,1	≈ 0	2,2	87	7,6	290	93						
Al-73	22	1,08	110	1,2	0,1	1,8	86	8,8	250	92						
Al-72	22	1,08	85	1,6	0,2	1,7	82	10,3	215	91						
Al-74	22	1,08	70	1,8	0,3	1,6	74	12,5	180	91						
Al-114	29	1,08	85	1,9	0,9	1,5	67	13,5	165	90						
Al-86	30	2,16	120	1,9	2	1,3	43	14,5	150	89	72	120	140	170	0,7	1,1
Al-77	29	1,08	40	1,6	3,8	1,2	46	12,2	180	90						
Al-119	30	2,18	30	0,8	12,5	0,95	4	12,7	175	90	89	130	170	200	0,7	1,8

Примечание: Диаметр Al проволоки $d = 0,25$ мм, $P_{Ar} = 3$ атм, Al⁰ – содержание металлического алюминия в порошке, $d_{ОКР}$ – размер областей когерентного рассеяния; a_n, a_s, a_m – среднечисловой, среднеповерхностный и среднемассовый диаметр частиц, k – коэффициент полидисперсности частиц, A_{max} – максимальный диаметр частиц по данным ПЭМ.

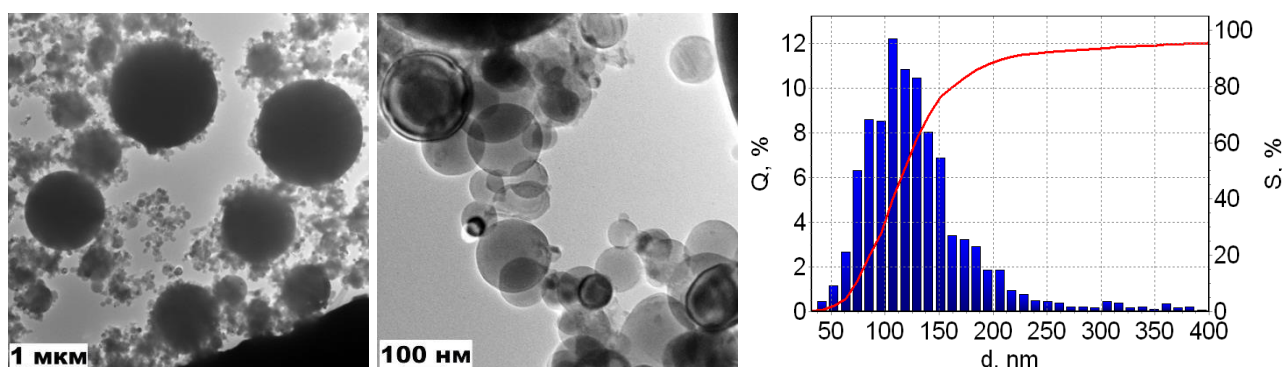


Рисунок 8 – Микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам: образец Al-110.

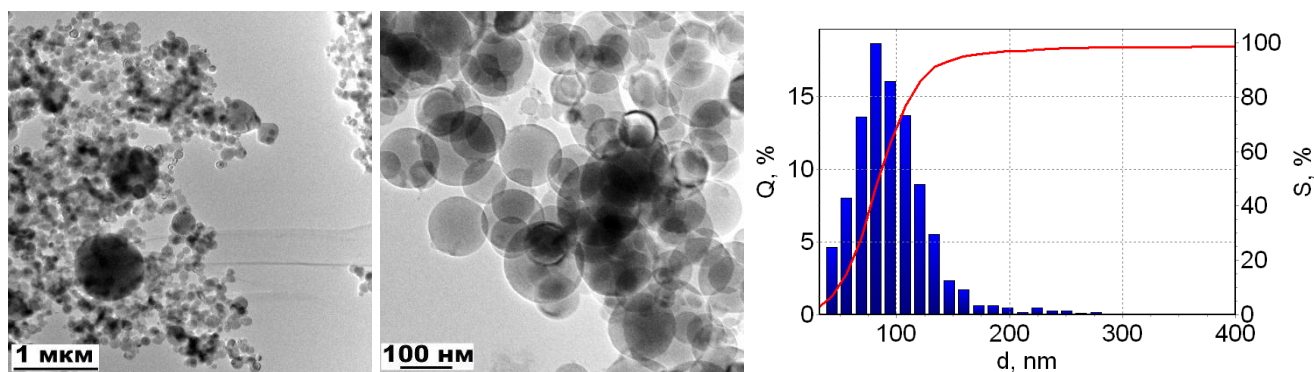


Рисунок 9 – Микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам: образец Al-86.

С уменьшением d_s частиц происходит уменьшение содержания металлического алюминия в порошках после их пассивирования от 96 до 89 мас. %, размеров $d_{ОКР}$ от 150 до 72 нм и размеров частиц микронного

диапазона. При этом интервал распределения частиц по диаметру сужается, максимальный диаметр смещается в область меньших значений (рисунки 8 и 9), коэффициент полидисперсности порошка возрастает.

В режимах с ранним развитием дуговой стадии разряда с уменьшением e/e_c наблюдается увеличение d_s . Из данных ПЭМ следует, что в образце фиксируется значительная доля спеченных частиц (рисунок 10).

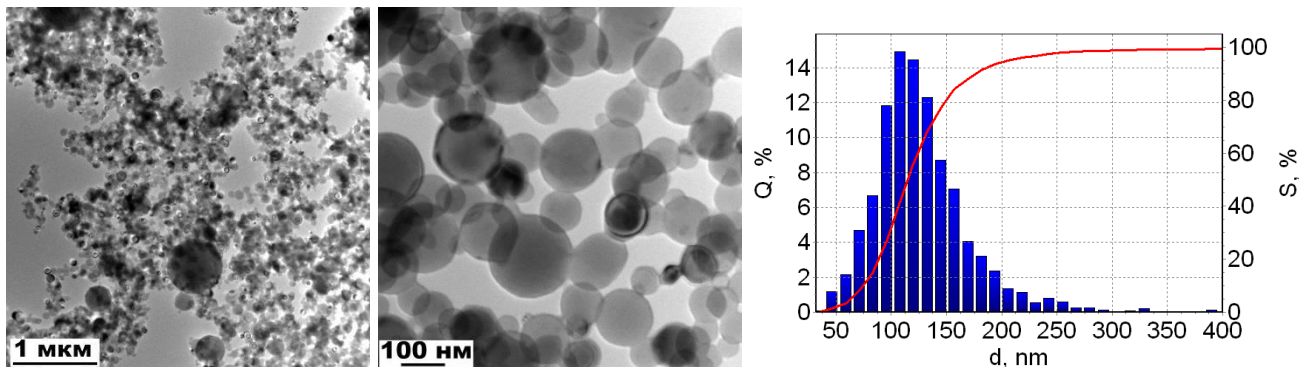


Рисунок 10 – Микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам: образец Al-119.

Отключение дуговой стадии разряда при ЭВП с помощью дополнительного коммутатора приводит к увеличению среднеповерхностного диаметра частиц не более, чем 15 % (рисунок 11).

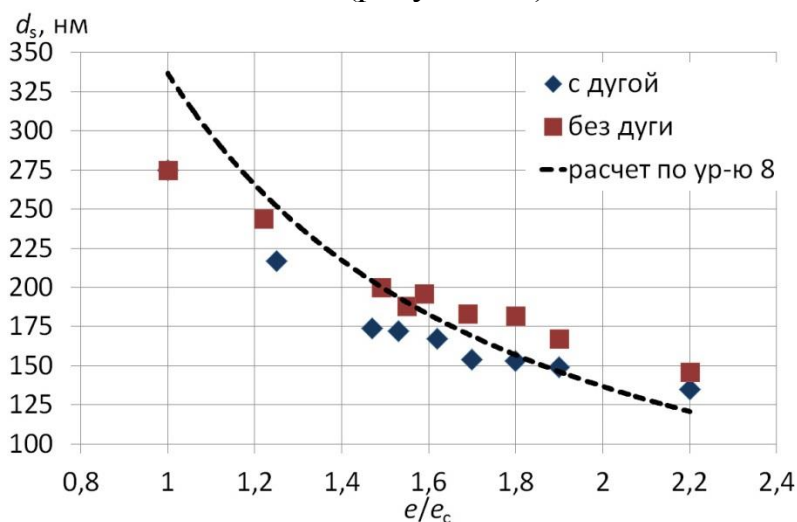


Рисунок 11 – Зависимость среднеповерхностного диаметра Al частиц от энергии, вводимой в проводник

Из анализа результатов следует, что для получения порошков Al с наименьшим среднеповерхностным диаметром частиц следует применять режимы ЭВП с максимальным уровнем энергии, вводимой в проводник. Увеличение энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, с целью дополнительного уменьшения среднего размера частиц является нерациональным.

С помощью ДТА показано, что при уменьшении d_s частиц Al скорость окисления при нагревании электровзрывных порошков в атмосфере воздуха возрастает более чем в 100 раз. Образец, полученный при $0,9e_c$ ($d_s = 400$ нм) окисляется с максимальной скоростью $1,6 \cdot 10^{-3}$ мг/с, уменьшение d_s частиц до 150 нм приводит к увеличению скорости окисления до $220 \cdot 10^{-3}$ мг/с.

Изучение влияния e/e_c и e_d/e_c на дисперсность нанопорошков Fe показало, что d_s частиц увеличивается с ростом как e/e_c , так и e_d/e_c . Увеличение e/e_c от 0,8 до максимально возможного уровня 1,6 приводит к уменьшению d_s более чем в два раза от 330 до 135 нм (таблица 2). При этом зависимость d_s от e/e_c описывается уравнением (8).

Таблица 2 – Влияние энергетических параметров ЭВП на характеристики порошков Fe

Образец	U, кВ	l, мм	e/e_c	e_d/e_c	$t_{ЭВП}$, мкс	η , %	$S_{уд}$, м ² /Г	d_s , нм	Fe ⁰ , масс. %	РФА	ПЭМ			
										$d_{ОКР}$, нм	a_n , нм	a_s , нм	k	A_{max} , МКМ
Fe-85	20	90	0,8	0,02	4,8	91	2,3	330	91	112	110	170	0,3	6,3
Fe-30	26	95	1,2	0,13	3,2	84	4,1	185	90					
Fe-59	29	95	1,45	0,21	3	81	4,5	170	85					
Fe-32	26	65	1,49	0,44	2,4	66	5,1	150	88					
Fe-27	30	96	1,5	0,26	2,7	78	5,2	145	84					
Fe-82	29	55	1,6	1,18	1,6	49	5,6	135	86	45	103	120	0,7	1,2
Fe-26	32	60	1,3	1,22	1,63	38	6,4	120	85					
Fe-62	29	40	0,9	2,35	1,4	23	8	95	84	33	90	100	0,7	1,4

Примечание: $d = 0,35$ мм; $C = 2,27$ мкФ; $L = 0,75$ мкГн; $P_{Ar} = 3$ атм.

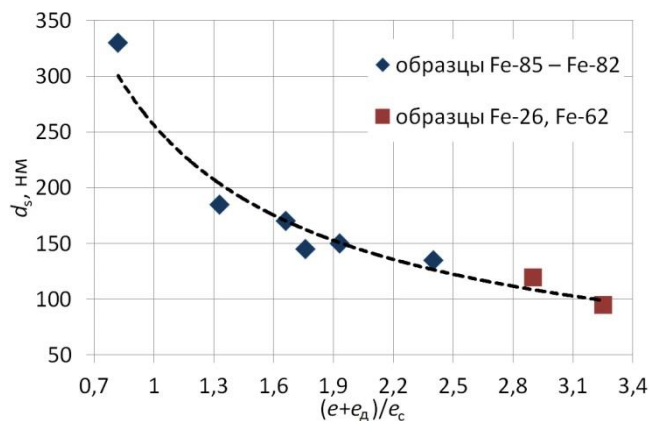


Рисунок 12 – Зависимость среднего диаметра частиц Fe от суммы энергии, вводимой в проводник при взрыве, и энергии, выделяющейся в дуговой стадии разряда

В режимах с ранним развитием дуговой стадии разряда, несмотря на снижение e/e_c , d_s частиц уменьшается. Образец, полученный при минимальном уровне e/e_c и максимальном e_d/e_c (образец Fe-62), характеризуется наименьшим d_s частиц (95 нм). Так как уменьшение d_s наблюдается как при увеличении e/e_c , так и при увеличении e_d/e_c , зависимость d_s можно описать функцией суммы

энергии, вводимой в проводник при взрыве, и энергии, выделяющейся в дуговой стадии разряда (рисунок 12):

$$d_s = 256 ((e+e_d)/e_c)^{-0,8} \quad (9)$$

Результаты экспериментов с отключением дуговой стадии разряда при ЭВП Fe подтвердили влияние дуги на дисперсность получаемых порошков (рисунок 12). Среднеповерхностный диаметр частиц, полученных с отключением дуговой стадии разряда, более чем в 1,5 раза больше, чем d_s частиц, полученных в присутствии дугового разряда (рисунок 13). Среднеповерхностный диаметр частиц образцов, полученных как с дуговой стадией разряда, так и без нее, описывается уравнением (9) (рисунок 13, б).

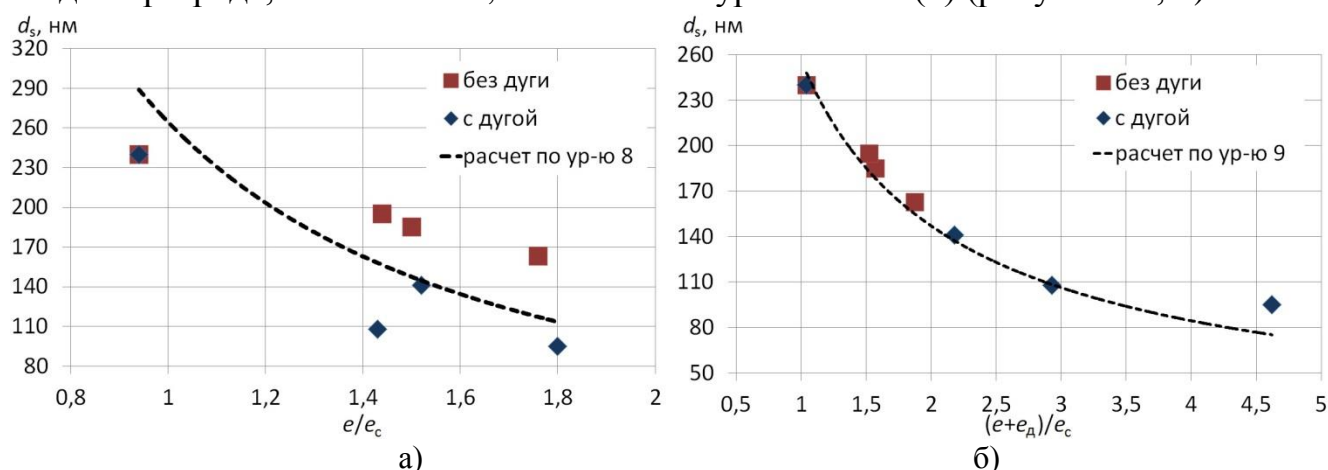


Рисунок 13 – Зависимости: а) среднеповерхностного диаметра частиц Fe от энергии, вводимой в проводник при взрыве, б) среднеповерхностного диаметра частиц Fe от суммы энергии, вводимой в проводник при взрыве, и энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда

По данным рентгенофазового анализа, основной кристаллической фазой порошков Fe, полученных в атмосфере аргона, является α -Fe. Размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются с уменьшением d_s . Кроме того, с уменьшением d_s уменьшается содержание металлического железа в образцах, а также диаметр микронных частиц; максимум распределения частиц по диаметру смещается в область меньших значений (таблица 2, рисунки 14-15). Следует отметить, что фракция частиц образца диаметром менее 100 нм, полученного в режимах с ранним развитием дуговой стадии разряда (Fe-62), находится в спеченном состоянии и представлена цепочками из нескольких частиц (рисунок 16).

С использованием ДТА установлено, что скорость окисления порошков железа при линейном нагреве в воздухе с уменьшением d_s увеличивается более, чем в три раза. Порошки со средним диаметром частиц 330 нм окисляются с максимальной скоростью $1,4 \cdot 10^{-3}$ мг/с, скорость окисления частиц порошка с $d_s = 95$ нм возрастает до $4,9 \cdot 10^{-3}$ мг/с. Дополнительно определено, что средняя энергия активации процесса окисления не зависит от дисперсности порошка,

для образцов Fe-85, Fe-30, Fe-62 эта величина составила 110 кДж/моль, что на 40 % меньше, чем энергия активации процесса окисления грубодисперсных порошков.

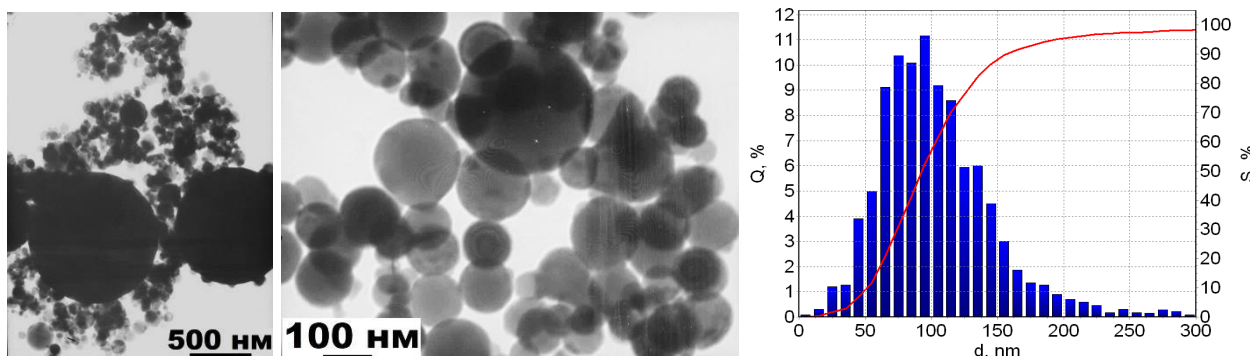


Рисунок 14 – Микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам: образец Fe – 85.

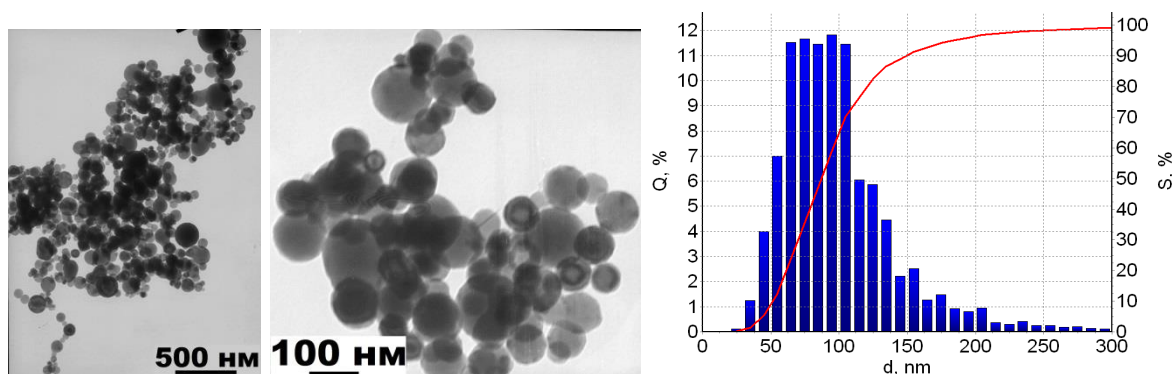


Рисунок 15 – Микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам: образец Fe-82.

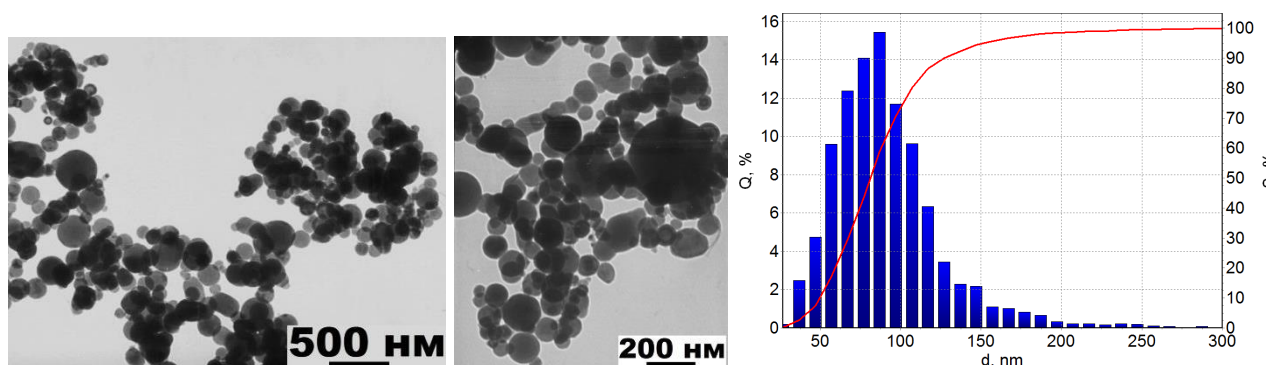


Рисунок 16 – Микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам: образец Fe-62.

Таким образом, оптимальными условиями ЭВП при получении порошков Al являются режимы с максимальным уровнем энергии, вводимой в проводник; увеличение энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, не позволяет существенно уменьшить диаметр получаемых частиц. При получении порошков Fe энергия, выделяемая в дуговом разряде, способствует уменьшению диаметра получаемых частиц, поэтому оптимальными являются режимы с уровнем энергии $(e + e_d) \approx 4e_c$.

В пятой главе диссертационной работы исследована возможность пассивирования порошков Al и Fe путем введения в атмосферу аргона химически активных газов O_2 и CO_2 в процессе получения порошков в условиях ЭВП.

Установлено, что расход газа до $1,2 \text{ г}_{\text{газа}}/\text{г}_{\text{Ме}}$ (скорость ввода до 12 л/ч) не приводит к изменению режимов ЭВП, так как не изменяет электрическую прочность газа. На рисунках 17 и 18 приведены зависимости изменения содержания металлического Al и Fe и изменения площади удельной поверхности образцов от количества добавляемого кислорода и углекислого газа.

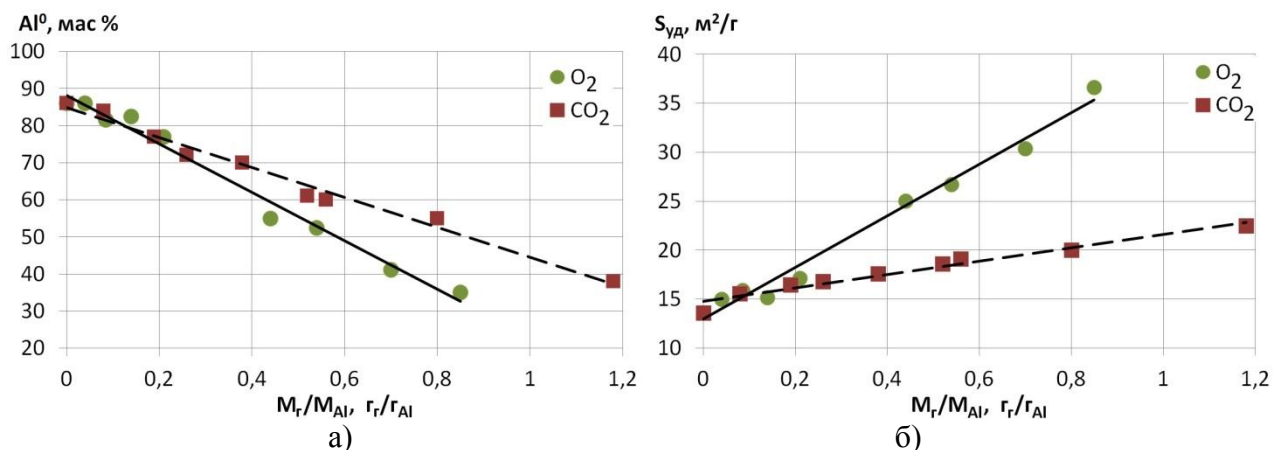


Рисунок 17 - Зависимость содержания металлического алюминия (а) и площади удельной поверхности (б) порошков от количества добавляемого газа ($e/e_c = 1,9$)

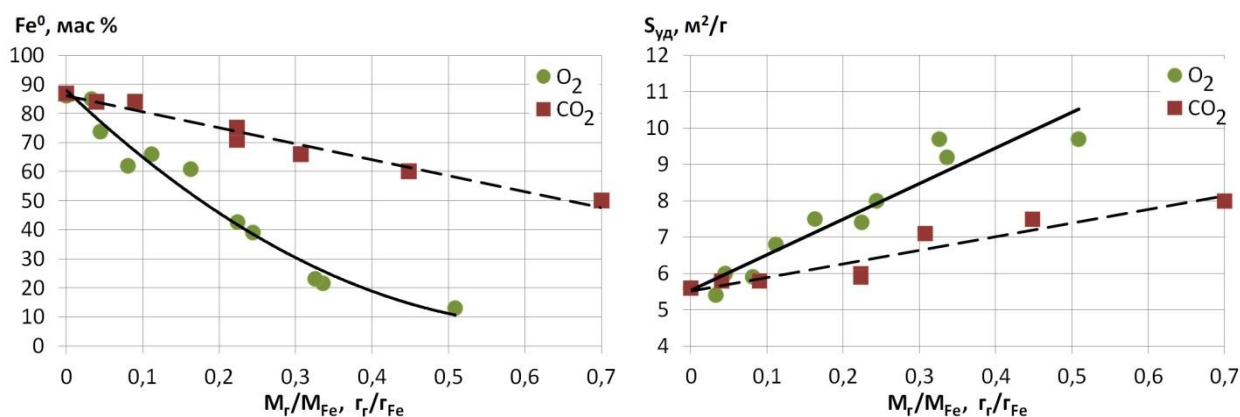


Рисунок 18 - Зависимость содержание металлического железа (а) и площади удельной поверхности (б) порошков от количества добавляемого газа

С увеличением количества добавляемого газа $S_{уд}$ образцов возрастает, содержание металлической составляющей в образцах уменьшается. Угол наклона графиков определяется химической активностью газа и энергией диссоциации молекул O_2 и CO_2 . Введение в Ar химически более активного O_2 приводит к более быстрому увеличению $S_{уд}$ и, соответственно, уменьшению содержания металла в образце.

Показано, что расход химически активного газа, при котором возможно получение металлических порошков, устойчивых к быстрому окислению при

их контакте с кислородом воздуха, связан с энергией диссоциации добавляемого газа. Для получения порошков Al, устойчивых к окислению на воздухе, необходимо введение в аргон $0,04 \text{ г}_{\text{O}_2}/\text{г}_{\text{Al}}$. Используя химически менее активный CO_2 , расход газа необходимо увеличить до $0,08 \text{ г}_{\text{CO}_2}/\text{г}_{\text{Al}}$. Для ЭВП Fe расход газов составляет $0,03 \text{ г}_{\text{O}_2}/\text{г}_{\text{Fe}}$ и $0,06 \text{ г}_{\text{CO}_2}/\text{г}_{\text{Fe}}$.

Исследования фазового состава порошков, морфологии частиц и площади удельной поверхности не показали существенных различий между образцами, полученными в атмосфере Ar с небольшими добавками химически активного газа, и образцами, полученными в Ar и затем пассивированными в воздухе. Увеличение расхода O_2 приводит к появлению в составе порошков оксидов алюминия и железа. Увеличение расхода CO_2 приводит к формированию оксида и карбида Al при ЭВП Al, или только оксида при ЭВП Fe.

Выводы

1. Экспериментально определены параметры ЭВП Al и Fe (C, U_0, L_k, l, d), обеспечивающие критический режим взрыва в атмосфере воздуха и аргона, на основании которых построены количественные зависимости $\lambda_k = f(\varepsilon, \nu)$ и $\eta_k = f(\varepsilon)$, позволяющие рассчитать параметры критического взрыва при любых значениях C, U_0, L_k, d, l в среде воздуха и аргона. Предложенная методика расчета является универсальной и может быть использована для расчета ЭВП различных металлов в различных газовых средах.

2. Напряжение зажигания дуговой стадии разряда при электрическом взрыве проводника в газовой атмосфере подчиняется закону Пашена. Критерием, определяющим условие зажигания дугового разряда при ЭВП, является произведение $P^{0,25}l$. Увеличение одной из переменных (P или l) при постоянстве другой приводит к переходу в режим с паузой тока, уменьшение – в режим без паузы тока.

3. При уменьшении длины взрываемого проводника и сохранении остальных условий взрыва удельная энергия, вводимая в проводник при взрыве, увеличивается, но ее рост ограничен величиной напряжения пробоя газа. Уменьшение давления Ar от 6 до 2 атм приводит к уменьшению максимального уровня вводимой в проводник энергии от $1,6e_k$ до $1,2e_k$ для Al, и от $1,8e_k$ до $1,4e_k$ для Fe.

4. Предложены эмпирические уравнения, позволяющие рассчитать параметры эксперимента для осуществления ЭВП в заданном режиме взрыва в атмосфере воздуха и аргона при выбранном давлении. Уравнения могут быть применены для расчета параметров ЭВП различных металлов в различных газовых средах.

5. На основании экспериментально полученной зависимости $d_s = f(P, e/e_c)$ установлено, что интервал давления аргона от 2 до 4 атм является оптимальным для получения порошков Al и Fe с наименьшим размером частиц. При давлении аргона менее 2 атм низкий уровень e/e_c ограничивает рост среднего размера

получаемых частиц. При $P > 4$, несмотря на рост максимального уровня e/e_c , средний размер частиц увеличивается из-за повышения сопротивления газа расширяющимся продуктам взрыва.

7. Предложена методика исследования влияния параметров дуговой стадии разряда на свойства получаемых порошков. Установлено, что дуговая стадия разряда, являясь дополнительным источником тепла и ударной волны, способствует уменьшению среднеповерхностного диаметра получаемых нанопорошков Al и Fe. Увеличение энергии, выделяемой в дуговой стадии разряда, до $3e_c$ при ЭВП Al приводит к уменьшению среднеповерхностного диаметра частиц на 15 %, при ЭВП Fe – на 50 %.

8. Добавление кислорода в атмосферу аргона до 0,04 г_{O2}/г_{Al} при ЭВП Al и 0,03 г_{O2}/г_{Fe} при ЭВП Fe, или углекислого газа до 0,08 г_{CO2}/г_{Al} и 0,06 г_{CO2}/г_{Fe}, приводит к формированию защитной оксидной пленки на поверхности металлических частиц, что позволяет существенно замедлить процесс окисления нанопорошков при их контакте с воздухом в процессе хранения и при использовании. При этом физико-химические свойства полученных нанопорошков практически не отличаются от свойств порошков, полученных в атмосфере аргона и затем пассивированных на воздухе, что позволяет увеличить производительность электровзрывного метода получения нанопорошков.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Пустовалов, А.В. Исследование адсорбции азота на порошках алюминия, полученных методом электрического взрыва проводников / Г.Л. Лобанова, С.П. Журавков, А.В. Пустовалов // Изв. вузов. Физика. – 2011. – №11/3. – С. 168-171
2. Пустовалов, А.В. Сравнительный анализ диэлектрических свойств наноразмерных порошков алюминия, железа и углерода в микроволновом диапазоне / А.Н. Романов, Н.А. Романова, Н.А. Яворовский, С.П. Журавков, А.В. Пустовалов // Изв. вузов. Физика. – 2012. – № 6/2. – С. 225-230
3. Пустовалов, А.В. Исследование свойств порошков алюминия, полученных в аргоне с добавками кислорода / Н.А. Яворовский, А.В. Пустовалов, Г.Л. Лобанова, С.П. Журавков // Изв. вузов. Физика. – 2012. – № 6/2. – С. 236-243
4. Пустовалов, А.В. Выбор параметров электрического взрыва алюминиевых и железных проводников в атмосфере аргона / Н. А. Яворовский, А. В. Пустовалов // Изв. вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 – №. 7/2. – С. 164-169
5. Pustovalov, A.V. Study of Products of Electrical Explosion of Iron Wires in Argon-Oxygen Mixture / A.V. Pustovalov // Advanced Materials Research. – 2013 – V. 872. – p. 206-213
6. Pustovalov, A. V. The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis / E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov, S. P. Zhuravkov, V. A. Vlasov, A. V. Pustovalov, N. A. Yavorovsky // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – V.115. – № 2. – P. 1447-1452.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации

1. Пустовалов, А.В. Способы получения наноразмерных частиц / А.В. Пустовалов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тр. XVIII Российской молодежной науч. конф. студентов и молодых ученых. – Россия. – Екатеринбург. – 22-25 апреля 2008. – С. 210-211.
2. Пустовалов, А.В. Получение нанопорошков алюминия методом электрического взрыва проводников / А.В. Пустовалов // Современные техника и технологии. Тр. XV междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Россия. – Томск. – 4-8 мая 2009. – Т.3. – С. 525-527.
3. Pustovalov, A.V. Fabrication of silver nanopowders by the method of electrical explosion of wires / N.A. Yavorovski, A.V. Pustovalov, S.P. Zhuravkov // IV Int. Seminar “Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2010)”. – Russia. – Tomsk. – 25-31 October 2010. – P. 43-44.
4. Пустовалов, А.В. Электрический взрыв железных проводников в атмосфере воздуха, Ar, CO и CO₂/ А.В. Пустовалов, С.П. Журавков // Современные техника и технологии. Тр. XVII междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Россия. – Томск. – 18-22 апреля 2011. – Т.3. – С. 433-434.
5. Пустовалов, А.В. Определение содержания металла в нанопорошке алюминия, полученного методом электрического взрыва проводников / Р.У. Камалов, А.В. Пустовалов // Перспективы развития фундаментальных наук. Сб. науч. тр. VIII междунар. конф. студентов и молодых ученых. – Россия. – Томск. – 26-29 апреля 2011. – С. 98-100.
6. Пустовалов, А.В. Окисление алюминия в условиях ЭВП и свойства получаемых продуктов // Н.А. Яворовский, С.П. Журавков, А.В. Пустовалов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – Россия. – Волгоград. – 25-30 сентября 2011. – С. 517.
7. Пустовалов, А.В. Изучение свойств нанопорошков железа полученных методом электрического взрыва проводника // С.С. Диденко, А.В. Пустовалов // Современные техника и технологии. Тр. XVIII междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Россия. – Томск. – 9-13 апреля 2012. – Т.3. – С. 351-352.
8. Pustovalov, A.V. Investigation of the characteristics of aluminum powder obtained in argon with addition of oxygen / N. A. Yavorovski, A.V. Pustovalov, G. L. Lobanova, S. P. Zhuravkov // 7th Int. Forum on Strategic Technology IFOST 2012. – Russia. – Tomsk. – 17-21 September 2012. – P. 1-5.

Автор выражает особую благодарность заведующему лабораторией № 12 ТПУ, кандидату технических наук Яворовскому Николаю Александровичу за помощь в постановке цели и задач исследования, выборе методик исследований и анализе полученных результатов.