

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ НАНОПОРОШКОВ W И NI

Павлов Сергей Сергеевич,
аспирант, Амурский государственный
университет (г. Благовещенск)
01.04.07
pavlovsergeys@gmail.com

Аннотация. В статье приводятся результаты изучения удельной проводимости нанопорошков (НП) вольфрама и никеля при нагревании в воздухе. Температурная зависимость удельной проводимости носит полупроводниковый характер. Зафиксировано резкое падение удельной проводимости на интервале температур 260-270°C (Ni) и 280-290°C (W).

Ключевые слова: нанопорошок, никель, вольфрам, удельная проводимость.

CONDUCTIVITY TEMPERATURE DEPENDENCE OF W AND NI NANOPOWDERS

Pavlov Sergei Sergeevich
Graduate student,
Amur State University (Blagoveshchensk)

Abstract. In this paper conductivity of W and Ni nanopowders when stoving are investigated. Temperature dependence of conductivity has semiconductor nature. Drastic decrease in conductivity at 260-270°C (Ni) and 280-290°C (W) is determined.

Keywords: nanopowder, nickel, tungsten, conductivity.

Введение

Как известно, значительного улучшения характеристик материалов и изделий, а также существенного роста качества продукции и повышения производительности технологических процессов можно добиться при использовании металлических нанопорошков благодаря их необычным электрическим, теплофизическим, магнитным и другим свойствам, обусловленным малым размером частиц [1-2]. Существует две причины, которыми можно объяснить повышенный интерес к наноматериалам. Во-первых, одним из традиционных способов улучшения различных свойств материала (каталитическая активность, реакционная способность, спекаемость порошкообразных веществ, механическая прочность) является уменьшение размера кристаллитов. Во-вторых, вещество может приобрести нехарактерные для объёмного

материала свойства (магнитные, оптические, сверхпроводящие, диэлектрические), поскольку физико-химические и функциональные свойства вещества при уменьшении размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины могут претерпевать значительные изменения [3-6].

Интересным методом получения НП является электрический взрыв проводников, с помощью которого можно контролировать физические и химические свойства получаемого материала. НП, полученные данным способом, отличаются некоторыми необычными свойствами, например, очень низкой температурой спекания, наличием избыточной энергии и др. [5, 7]. Несмотря на большое количество исследований, посвящённых металлическим электровзрывным нанопорошкам ([2, 4, 5, 7-9] и др. работы этих же авторов), вопрос об электропроводных свойствах данного класса наноматериалов практически не изучен [9].

Цель нашей работы – изучить удельную проводимость нанопорошков вольфрама и никеля.

Объекты и методы исследования

В исследовании использовались нанопорошки, полученные электрическим взрывом металлических никелевых и вольфрамовых проволок в инертной среде аргона. Синтез НП осуществлялся в компании «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) по методу, описанному в работах [3, 7, 10].

Согласно паспорту образца [11] нанопорошок Ni содержит не менее 99.8 масс.% металлического никеля. Элементный состав материала следующий: Ni = 99.8%, Al = 0.058%, Si = 0.049%, Fe = 0.047%, Mg = 0.041%, Co = 0.032%, Ti = 0.010%, S = 0.005%. По данным рентгеноструктурного анализа интенсивности максимумов примесных элементов небольшие по сравнению с пиками изотопов никеля, что указывает на высокую чистоту порошка. Электронно-зондовый микроанализ химического состава также свидетельствует о низком содержании примесей. Форма отдельных частиц сферическая, при этом частицы в порошке агломерированы с размерами агломератов до 10 мкм. Среднеарифметический размер частиц составляет 70-80 нм. Насыпная плотность около 0.66 г/см³, площадь удельной поверхности (по методу БЭТ) – 4.5-6.0 м²/г. По данным рентгенофазового анализа частицы никеля характеризуются кристаллической ГЦК решёткой ($a = 3.522-3.524 \text{ \AA}$). Электронная микроскопия высокого разрешения (рис. 1) указывает на присутствие в кристалле многочисленных дефектов [11]. После контакта с воздухом порошок никеля воспламеняется низкокалорийным источником тепла, линейная скорость фронта горения составляет 0.79 мм/с, протяженность фронта горения 22-23 мм. Точка плавления НП – 1452°C.

Состав нанопорошка вольфрама следующий: металлический вольфрам (W) 85%; примеси: железо, кислород и другие химические элементы. Среднеарифметический размер

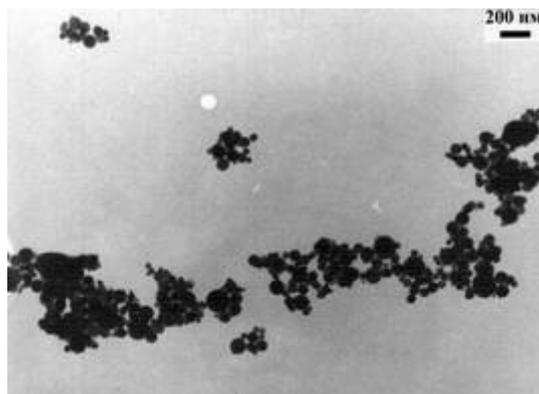


Рис. 1. Характерное изображение нанопорошка Ni [11]

частиц колеблется от 200 до 500 нм. Форма отдельных частиц сферическая, характерно образование агломератов (рис. 2). Насыпная плотность около 15 г/см³, площадь удельной поверхности (по методу БЭТ) – 1.7 – 2.4 м²/г. Химическая активность: при взаимодействии с открытым пламенем на воздухе воспламеняется, скорость горения составляет 1.33 мм/с. Точка плавления 3200°C [11].

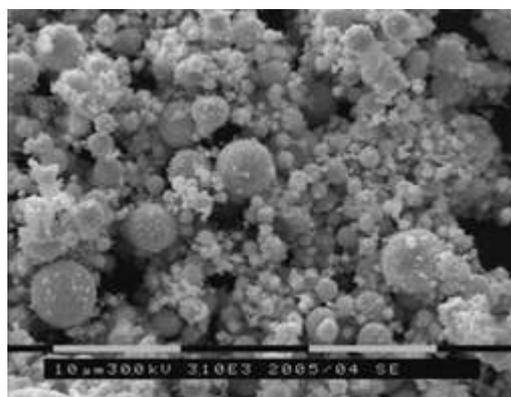


Рис. 2. Характерное изображение нанопорошка W [11]

Удельную проводимость образцов изучали по госстандартной методике [12], измеряя температурную зависимость объёмного сопротивления (от комнатной до 550°C) при постоянном напряжении ($U=100 \text{ В}$). Контроль над температурой в печи проводили при помощи хромельалюмелевой термопары. ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре «ФСМ 1201» в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3-4 представлены графики зависимости удельной проводимости от температуры для изученных НП. Порядок уд. проводимости

гревании во всём наблюдаемом диапазоне проводимости также была значительно меньше.

Резкое уменьшение уд. проводимости образцов при первоначальном нагревании, возможно, вызвано окислением нанопорошков,

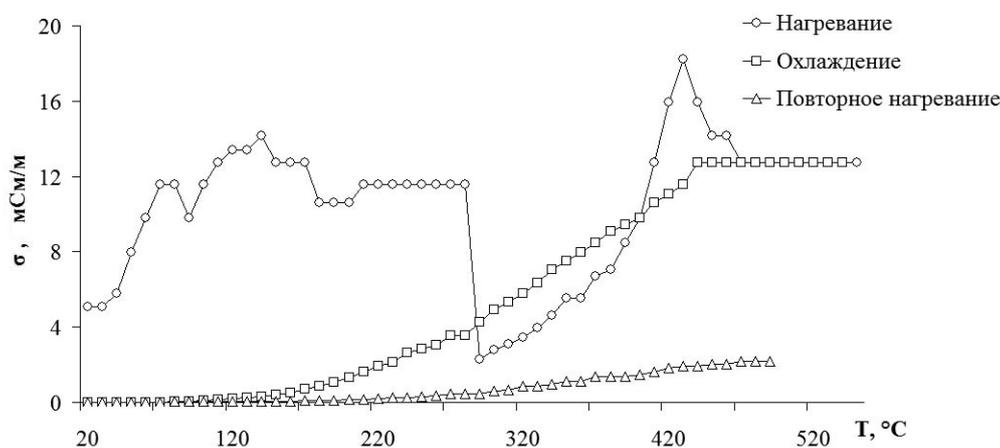


Рис. 3. Температурная зависимость удельной проводимости НП W

мости металлических нанопорошков (от 0.04 до 18 мСм/м) и характер температурной зависимости (увеличение σ с ростом температуры) указывают на полупроводниковый характер проводимости.

При первоначальном нагревании НП вольфрама за плавным увеличением удельной проводимости следовало её резкое уменьшение в 5 раз на интервале температур 280-290°C, после которого наблюдалось дальнейшее плавное увеличение σ . При охлаждении и повторном нагревании значения уд. проводимости образца изменялись без резких скачков, но были значительно ниже соответствующих значений σ при первоначальном нагревании.

Температурная зависимость удельной проводимости НП Ni имеет подобный характер (рис. 4). С ростом температуры при первоначальном нагревании удельная проводимость плавно возрастала, при достижении температуры 260°C происходило резкое уменьшение уд. проводимости в 3.5 раза. Резкое уменьшение σ (в 2.5 раза) было зафиксировано повторно после 320°C. При охлаждении и повторном на-

следствие которого при охлаждении и повторном нагревании σ достигает существенно меньших значений. Низкая полупроводниковая проводимость нанопорошков вызвана, согласно [9], низкой плотностью спрессованных образцов (0.4-0.6 от плотности массивного металла) и наличием оксидной плёнки на наночастицах вследствие пассивации электровзрывных НП медленным окислением воздуха непосредственно после синтеза. Последнее обстоятельство косвенно подтверждают данные ИК-спектроскопии образцов и продуктов их отжига (рис. 5).

Так, ИК-спектр НП вольфрама характеризуется полосой поглощения малой интенсивности с максимумами при 900 и 730 см^{-1} . Этой полосе соответствует аналогичная полоса в спектре продукта отжига НП вольфрама (WO_3) с тремя максимумами: 1035, 820, 770 см^{-1} . Иными словами, в ИК-спектре НП вольфрама присутствуют полосы поглощения связей Me-O, что свидетельствует о покрытии его поверхности оксидными слоями. Сказанное справедливо и для нанопорошка никеля.

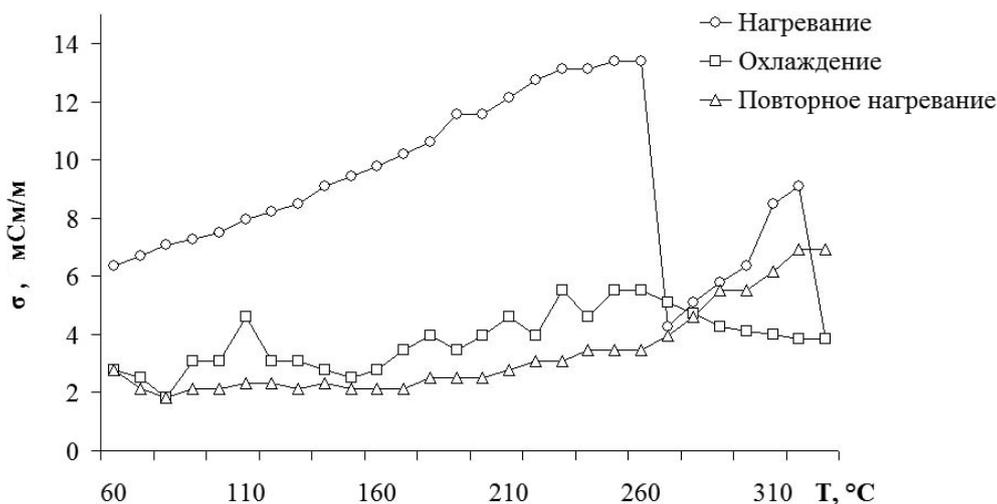


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости НП Ni

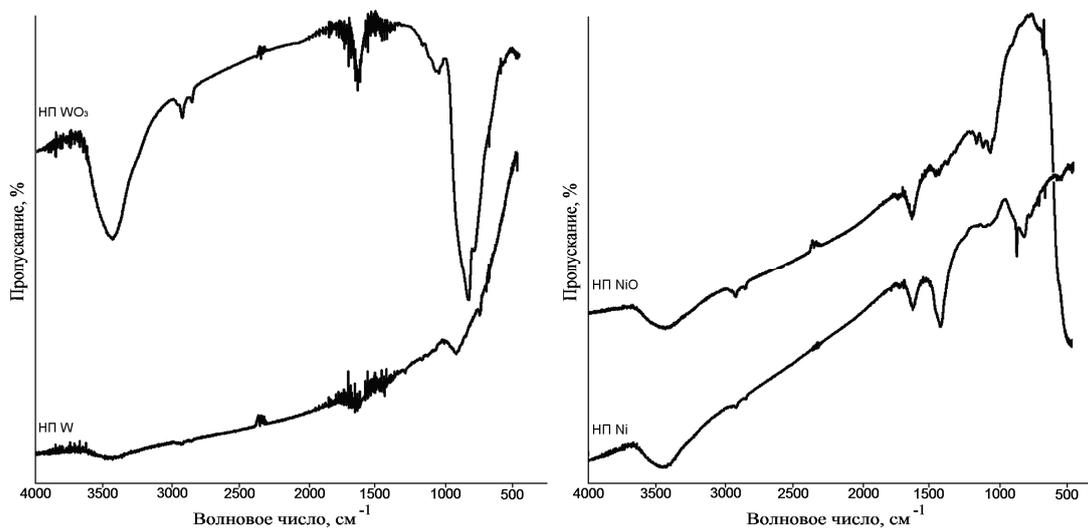


Рис. 5. ИК-спектры пропускания НП и продуктов их отжига

Заключение

Таким образом, установлено, что проводимость электровзрывных нанопорошков носит полупроводниковый характер. Значения удельной проводимости при изменении температуры от комнатной до 550°C находятся в интервале от 0.04 до 18 мСм/м. На характер температурной зависимости оказывает влияние окисление наночастиц.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н., проф. Астаповой Е.С., к.х.н. Радомской В.И., д.ф.-м.н., проф. С.В. Ланкину, д.х.н., проф. И.В. Егоровой, а также сотрудникам Амурского государственного университета и Благовещенского государственного педагогического университета за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Список литературы:

1. Уйтсайдс Д., Эйглер Д., Андерс Р. и др. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. и др. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – №4. – С. 68–70.
3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 198 с.
4. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. и др. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – №3. – С. 31-35.
5. Ивченко Е.В., Ан В.В., Ильин А.П. Действие лазерного излучения и нагрева в воздухе на нанопорошки железа, никеля и меди // Известия Томского Политехнического Университета. – 2008. – Т. 312. – №3. – С. 19-62.
6. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии. – 1999. – Т.68. – №2. – С. 99-118.
7. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ Высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – №1. – С. 133-139.
8. А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Л.О. Толбанова. Характеристики и свойства электровзрывных порошков молибдена и вольфрама // Перспективные материалы. – 2010. – №2. – С. 11-18.
9. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Толбанова Л.О. Процессы окисления на воздухе нанопорошка меди при нагревании и пропускании электрического тока // Перспективные материалы. – 2010. – №6. – С. 59-62.
10. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабоагрегированных нанопорошков // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – №1-2. – С. 40-49.
11. Официальный сайт ООО «Передовые порошковые технологии» // <http://www.nanosized-powders.com>
12. Ланкин С.В., Юрков В.В. Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // Перспективные материалы. – 2006. – №5. – С. 59-62.