

УДК 621.762.2(088.8)

Применение электрического взрыва проволочек для получения наноразмерных порошков

В. В. Орешкин, В. С. Седой, Л. И. Чемезова
Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Представлены результаты экспериментальных исследований и магнетогидродинамического моделирования электрического взрыва проволочек как метода получения наноразмерных порошков. Существенную роль при образовании частиц играют уровень и однородность джоулевого нагрева. Размер частиц зависит от введенной энергии, радиуса проволочки, плотности тока и характеристик окружающей среды (плотности, химической активности, электрической прочности). Метод позволяет получать порошки на основе различных металлов с размером частиц менее 100 нм.

Важным фактором при получении порошков является энергия, переданная веществу. При электрическом взрыве нагрев вещества осуществляется импульсом тока. В зависимости от плотности энергии состояние продуктов взрыва может варьироваться от жидкого до плазменного [1], и соответствующим образом будут изменяться механизм образования частиц, их размер и свойства [2, 3]. Режим быстрого взрыва [4] создает условия для однородного нагрева и предпосылки для формирования монодисперсных наноразмерных порошков [3]. Так как взрыв, разлет и конденсация вещества происходят в окружающей среде, как правило в газе, то характеристики окружающей среды (электрическая и массовая плотности, химическая активность) дополняют условия получения порошков [5–7].

Отличительными характеристиками электрического взрыва как метода нагрева является высокая скорость передачи энергии веществу, особенно в стадии собственно взрыва, когда металлу сообщается теплота испарения, а также высокие скорости разлета и конденсации паров.

Настоящая работа посвящена физическому и численному моделированию нагрева металла и образованию порошков при электрическом взрыве.

Обоснование используемых моделей

Основным источником информации о ходе электрического взрыва являются осциллографические изменения тока и напряжения (рис. 1), по которым определяются значения введенной энергии и сопротивления металла. Методологически развитие электрического взрыва можно разделить на две стадии: нагрева и собственно взрыва.

В стадии нагрева вещество находится в конденсированном состоянии (твердом или жидком), его плотность изменяется незначительно, а электропроводность зависит в основном только от удельной внутренней энергии. Большое значение здесь имеет однородность омического нагрева проволочки по длине и радиусу, которая в значительной степени определяет морфологию образующихся частиц и дисперсность порошка и, кроме того, облегчает оценки плотности тока и энергии по осциллограммам. В стадии нагрева ток достигает максимума, и существенная часть энергии, первоначально запасенной в конденсаторе, накапливается в индуктивности L электрического контура.

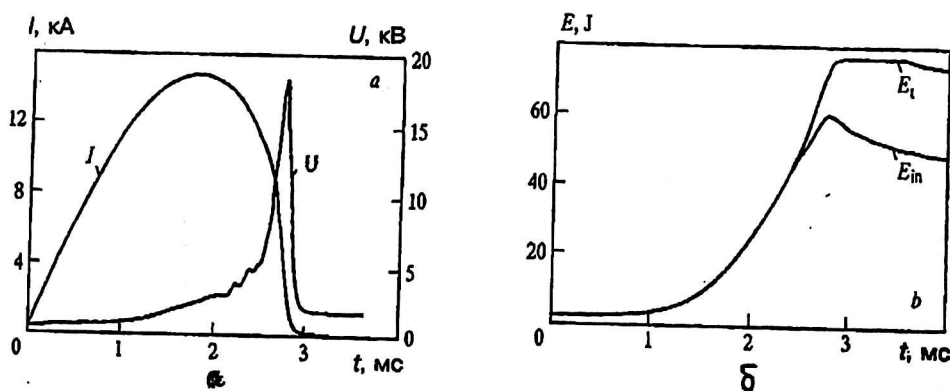


Рис. 1. Зависимости тока I и напряжения U_c на проволочке (а) и энергии, вложенной в проволочку (б), от времени: E_{in} — внутренняя энергия; E_t — внутренняя + кинетическая

В стадии собственно взрыва происходят быстрое изменение плотности вещества, связанное с его испарением, и резкое изменение проводимости от металлической к неметаллической (переход металл—диэлектрик), сопровождающееся импульсом напряжения. Накопленная в индуктивности контура энергия передается за короткое время испаряющемуся металлу. Образуется смесь жидкость—пар—плазма, состав которой зависит от уровня и однородности нагрева, а также от соотношения между энергиями ионизации и сублимации для данного металла. Смесь быстро охлаждается при расширении и трансформируется в мелкие частицы за счет конденсации пара и застывания жидких капель.

Электрический взрыв — явление импульсное, кратковременное, и в этой связи следует сделать одно важное замечание относительно используемых допущений.

В общем случае энергия передается сначала свободным электронам металла. Температура решетки определяется электронной температурой, временем релаксации по энергиям при электрон-фононном взаимодействии и временем, в течение которого сохраняется высокая плотность металла. При плотности тока $j = (10^7 + 10^8)$ А/см² и плотности электронов $(10^{22} + 10^{23})$ см⁻³ скорость дрейфа электронов в электрическом поле составляет $(10^3 + 10^5)$ см/с и много меньше их среднеквадратичной тепловой скорости при температуре 300 К (10^7 см/с). С другой стороны, характерное время релаксации по энергиям при электрон-фононном взаимодействии составляет порядка $(10^{-11} + 10^{-10})$ с, что на три-четыре порядка меньше характерного времени нагрева (постоянной времени контура), обычно превышающего 10^{-7} с.

В силу сказанного можно пренебречь существующими различиями между компонентами вещества и использовать однотемпературное гидродинамическое приближение.

Численное моделирование электрического взрыва

О процессах, протекающих при электрическом взрыве, наиболее полное представление дает магнитогидродинамическая модель (МГД) модель, которая позволяет получить информацию как о пространственном распределении термодинамических характеристик проводника и окружающей среды, так и о фазовом состоянии вещества в процессе взрыва.

Лучшие результаты МГД-модель дает для режимов с однородным нагревом, так как становится малосущественным влияние МГД-неустойчивостей, которые вносят в процесс элемент случайности. В таких режимах и проводились эксперименты и численное моделирование, результаты которых даны ниже.

В численных расчетах использовалась одномерная МГД-модель, которая включала в себя:

уравнения гидродинамики, записанные в лагранжевых массовых координатах:

$$\text{уравнения движения } \frac{dr}{dt} = v; \quad \frac{dv}{dt} = -r \frac{\partial p}{\partial s} + f;$$

$$\text{уравнение непрерывности } \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial s} (rv);$$

$$\text{уравнение изменения энергии } \frac{d\varepsilon}{dt} = -p \frac{\partial (rv)}{\partial s} + q - \frac{\partial (rW)}{\partial s};$$

$$\text{уравнения состояния вещества } p = p(\rho, T); \quad \varepsilon = \varepsilon(\rho, T);$$

$$\text{уравнения Максвелла } \frac{d}{dt} \left(\frac{B_\varphi}{\rho} \right) = \frac{B_\varphi v}{\rho r} + rc \frac{\partial E_z}{\partial s};$$

$$j_z = \frac{\rho c}{4\pi} \frac{\partial (rB_\varphi)}{\partial s};$$

$$\text{закон Ома } j_z = \sigma E_z;$$

$$\text{сила Лоренца и джоулев энерговклад } f = -\frac{1}{r} \frac{\partial (rB_\varphi)^2}{\partial s} \frac{1}{8\pi}; \quad q = \frac{\sigma E_z^2}{\rho}.$$

Система включала также уравнения LC-контура.

Применялись два различных типа уравнений состояния: для окружающего газа и металла. Для газа использовалось двухпараметрическое уравнение Редлиха—Квонга, а для металла — широкопараметрические уравнения [8], позволяющие определить характеристики состояния вещества в жидкой, газовой, плазменной и двухфазной областях фазовой диаграммы. Важным при МГД-моделировании является выбор зависимости коэффициентов диссипативных процессов (электро- и теплопроводности) от плотности и температуры. В настоящей работе для вычисления электропроводности использован расчетно-экспериментальный метод [9], в котором зависимость электропроводности от термодинамических параметров вещества выбирались так, чтобы описать все опорные эксперименты. В плазменной области использована полуклассическая теория [10] с учетом рассеяния на нейтральных атомах. Теплопроводность определялась на основе закона Видемана—Франца. Расчеты проводились для нескольких вариантов, соответствующих различным режимам взрыва алюминиевых и медных проволочек, однако здесь мы остановимся на результатах расчетов одного из вариантов взрыва алюминиевой проволочки.

На рис. 1 показаны временные зависимости тока, напряжения и энергии, вложенной в проволочку. Основной вклад энергии в проволочку начинается сразу после ее плавления, а непосредственно во время взрыва (пик напряжения) в проволочку вкладывается до 30 % энергии. Всего в вещество проводника вкладывается до 85 % энергии, запасенной в конденсаторной батарее.

На рис. 2 представлены радиальные распределения термодинамических параметров в момент начала паузы тока, т. е. в то время, когда вклад энергии в проволочку практически прекратился. Как видно из рас. 2, распределение

плотности ρ и внутренней энергии ε в это время достаточно равномерно, их изменения по радиусу составляют не более чем в два раза.

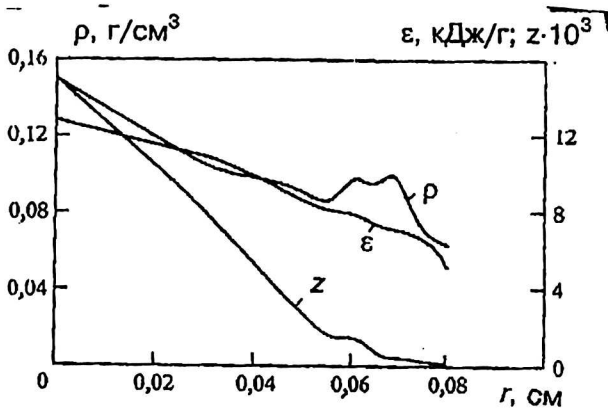


Рис. 2. Пространственное распределение термодинамических параметров проволоочки в момент взрыва:

ρ — плотность; ε — внутренняя энергия; Z — степень ионизации

Если до взрыва энергия вкладывалась достаточно равномерно, то во время взрыва греются в основном центральные слои проволоочки, плотность энергии достигает 12 кДж/г и более. Вследствие этого состояние вещества в центральных слоях приближается к пароплазменной области. Дальнейшее расширение приводит к заходу вещества в двухфазную область, уходу от бинодали и к продвижению в глубь двухфазной области. В это же время происходят конденсация пара и образование высокодисперсных частиц.

Условия однородного джоулева нагрева

В стадии нагрева, когда удельное сопротивление ρ является функцией только удельной тепловой энергии $\rho = \rho(w)$, состояние металла можно охарактеризовать значением интеграла h удельного действия тока (по-видимому, это предложено впервые Р. Рюденбергом [11] и затем успешно использовано авторами работ [12, 13]:

$$h = \int_{w_0}^{w_t} \frac{dw}{\rho(w)} = \int_0^t j^2 dt, \quad (1)$$

где t — время. Интеграл h можно вычислить, зная табличные значения удельного сопротивления в зависимости от энергии (температуры) металла, или определить, исходя из осциллограммы тока. Естественно, что нагрев предполагается однородным по длине и радиусу проволоочки.

Однородность нагрева достигается в условиях быстрого взрыва (по классификации В. Чейса и М. Левина [14]): энергия, введенная в проволоочку, превышает энергию ее испарения, время нагрева меньше времени неустойчивостей и больше времени проникновения тока по радиусу проволоочки.

Каждый из процессов имеет характерный масштаб времени:

- время действия сил поверхностного натяжения $t_c = (\gamma_{ж} r^3 / \alpha)^{0,5}$;
- время развития магнитогидродинамических неустойчивостей перетяжечного типа $t_{MHD} = (2p\gamma_{ж} r^2 / H^2)^{0,5}$ [15];
- время сканирования тока $t_{ск} = \mu_0 r^2 / \rho$.

Здесь $\gamma_{ж}$ — плотность жидкого металла при температуре плавления;
 r — радиус проволоочки;
 α — коэффициент поверхностного натяжения;
 H — напряженность магнитного поля на поверхности проволоочки с током;
 μ_0 — магнитная постоянная;
 ρ — удельное электрическое сопротивление проволоочки.

Рассмотренные процессы будут оказывать влияние, если характерные времена их развития сопоставимы со временем нагрева t_H . Для сравнения времен составим соответствующие критерии подобия. Масштаб времени нагрева можно оценить согласно (1) через интеграл удельного действия тока h и плотности тока j : $t_H = h/j^2$. Получим следующие критерии:

$$\tau_c = t_c / t_H = (\gamma_{ж} / \alpha)^{0,5} j^2 r^{1,5} / h_{ж};$$

$$\tau_{MHD} = 12\gamma_{ж} 0,5 j / h_{ж};$$

$$\tau_{ск} = \mu_0 j^2 r^2 / \rho h.$$

При определении влияния капиллярных и МГД-неустойчивостей использованы время нагрева и интеграл удельного действия $h_{ж}$, соответствующие жидкому состоянию металла. Для некоторых металлов требуемые теплофизические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплофизические характеристики некоторых металлов

Показатели	Ag	Cu	Al	Ni	Fe	W	Au
α , дин/см	876	1200	700	1620	1800	2300	1100
$\gamma_{ж}$, г/см ³	9,3	8,0	2,3	7,8	7,4	17,0	17,0
$h_{ж}$, 10 ⁸ А ² с/см ⁴	2,3	9,3	4,9	5,1	4,4	4,4	4,4

Условия однородного джоулева нагрева накладывают ограничения на радиус проволоочки и плотность тока, которые определяются теплофизическими характеристиками вещества и могут быть значимыми факторами при электрическом взрыве.

Физическое моделирование электрического взрыва

Начальные условия (параметры взрывающегося металла, электрического контура и окружающей среды) включают большое количество факторов и изменяются в достаточно широких пределах, поэтому в исследованиях использовались методы подобия и планирования экспериментов.

Зависимость дисперсности порошка от энергии

При получении порошков из различных металлов представляется естественным сопоставлять введенную энергию с некоторым ее значением, характеризующим данный металл, например с энергией сублимации, как это сделано в [2].

На рис. 3 приведена зависимость диаметра частиц d от плотности введенной энергии w , отнесенной к энергии сублимации w_s . Эта зависимость имеет две явно выраженные области: область резкого уменьшения диаметра частиц с ростом w/w_s (при низких значениях w/w_s) и область более медленного уменьшения диаметра частиц. Граница между ними простирается от 1 до 2.

В первой области механизм образования частиц с ростом плотности энергии изменяется от капельного к конденсационному. Во второй области образование частиц происходит преимущественно на центрах конденсации.

Увеличение плотности введенной в проволочку энергии увеличивает внутреннюю энергию вещества, растет скорость расширения и увеличивается число центров конденсации, конечный размер частиц уменьшается. МГД-расчеты показывают, что в этом случае состояние металла может изменяться от жидкого к плазменному.

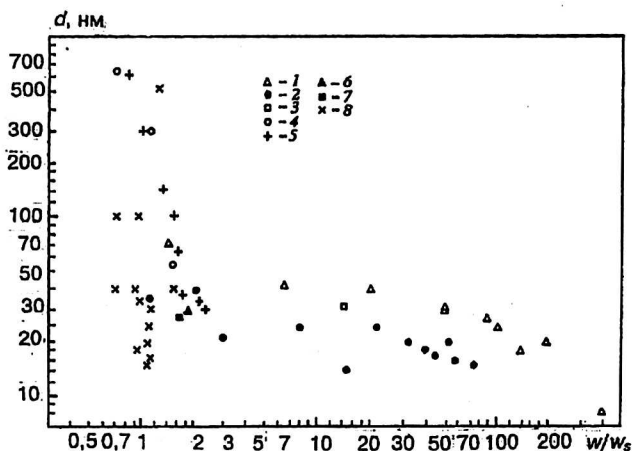


Рис. 3. Зависимость диаметра частиц (d , нм) от степени нагрева (w/w_s):

- 1 — среднечисленный диаметр, Ag в воздухе (Phalen [16]); 2 — Cu в воздухе (Barkov [16]);
- 3 — Cu в воздухе (Vomela, Whytby [16]); 4 — Al в аргоне; 5 — Cu в воздухе [2]; 6 — W в воздухе;
- 7 — W в аргоне; 8 — Cu и Pt в аргоне [3]

Влияние однородности нагрева (плотности тока) демонстрируют данные для порошка индия (для индия $j_{mhd} = 6,2 \cdot 10^6$ А/см²) и алюминия ($j_{mhd} = 2,7 \cdot 10^7$ А/см²), приведенные в табл. 2, при различных сочетаниях плотности введенной энергии w/w_s и плотности тока j/j_{mhd} . Здесь дисперсность порошка характеризуется величиной площади удельной поверхности s . Из табл. 2 видно, что явно недостаточно контролировать только плотность введенной в вещество энергии, плотность тока также является значимым фактором. Например, при одинаковой введенной энергии ($w/w_s = 0,8$) площадь удельной поверхности выше у порошка, полученного при более высокой плотности тока. Однородный джоулев нагрев позволяет получать порошок более высокой дисперсности при меньших энергиях.

Таблица 2

Влияние плотности тока на дисперсность порошка

№ п/п	Металл	w/w_s	j/j_{mhd}	s , м ² /г
1	Индий	0,6	1,33	3,6
2	“	0,8	1,33	4,5
3	“	0,8	0,47	3,0
4	“	0,9	2,45	5,8
5	Алюминий	0,8	1,4	26
6	“	0,8	1,0	14

Подобное поведение дисперсности характерно для всех исследованных металлов (некоторые данные для Cu, Pt, Ti, Al и Fe имеются в [3]).

Из приведенных результатов видно, что при получении порошков плотность тока и тепловая энергия являются существенными факторами, как это и предполагалось ранее. Поэтому при использовании электрического взрыва важно уметь управлять этими факторами.

Плотность тока, введенная энергия и "взрываемость" металла

Для определения заранее таких величин, как плотность тока и плотность введенной энергии, можно воспользоваться интегралом удельного действия тока h , который в некоторых условиях является теплофизической характеристикой металла. Чтобы взорвать данный металл, требуется электрический генератор, обладающий вполне определенными запасом действия h_0 и энергии w_0 [4, 13]:

$$h_0 = j_0^2 (LC)^{0,5} / 2; \quad w_0 = CU_0^2 / 2,$$

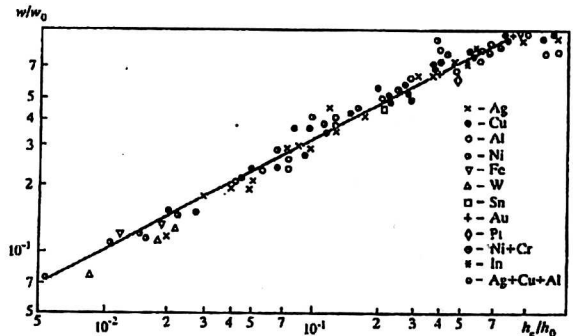
где j_0 — плотность тока короткого замыкания; L , C и U_0 — соответственно, индуктивность, емкость и зарядное напряжение генератора.

Обработка многочисленных экспериментальных данных многих лабораторий по электрическому взрыву проволочек и фольг из различных металлов показала [4], что искомые величины описываются простыми уравнениями регрессии. Если активным сопротивлением контура можно пренебречь, то при взрыве в первом полупериоде тока, где j_m — максимальная плотность тока в проводнике при взрыве (см. рис. 1), имеем

$$\frac{w}{w_0} = \left(\frac{h}{h_0}\right)^{0,5}; \quad \frac{j_m}{j_0} = 0,75 \left(\frac{h}{h_0}\right)^{0,25} \quad (2)$$

В качестве примера зависимость для введенной энергии изображена графически на рис. 4.

Рис. 4. Энергия, введенная в проводник из разных металлов, при взрыве в первом полупериоде разрядного тока



Используя соотношения (2), становится реальным определение не только возможностей данного контура взорвать данный металл с требуемым перегревом w/w_s и плотностью тока j , но решать и обратные задачи, т. е. оценивать параметры контура, необходимые для данного металла. Важный для практики режим согласованного взрыва, когда почти вся энергия контура диссипирует в проводнике за первый импульс тока, наблюдается при $h \approx h_0$. В этом же случае плотность тока максимальна.

Соотношения (2) позволяют сравнивать "взрываемость" металлов K , которая может определяться как $K = \sqrt{h} / w_s$, и принимает значения (в отн. ед.), приведенные в табл. 3. Здесь же даны значения интеграла удельного действия тока, соответствующие $j \approx 10^7$ А/см² [4].

Таблица 3

Сравнение взрываемости металлов

Показатели	Ag	Cu	Al	Ni	Fe	W
$h, 10^9 \text{ A}^2 \text{ c/cm}^4$	1,0	2,0	0,9	0,7	0,6	0,8
K	1.26	1,0	0,97	0,47	0,47	0,34

Коэффициент K показывает, что из сравниваемых металлов наибольший перегрев получается у серебра, с одинаковыми перегревами взрываются железо и никель. В вольфрамовые проводники можно ввести энергию в три раза меньше, чем в медные при тех же условиях. Такое сопоставление хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными.

Влияние окружающей среды на размер частиц

Окружающая среда оказывает противодействие, сдерживающее расширение проволочки. Р. Б. Бакшт и др. [17], моделировавшие взрыв медных проволочек в воде и в вакууме при плотности введенной энергии порядка 9 кДж/г, отмечают существенное различие в скорости расширения вещества: 10^5 см/с — при взрыве в воде и $2 \cdot 10^6$ см/с — при взрыве в вакууме. Характерные времена синтеза частиц будут также изменяться, и следует ожидать уменьшения среднего размера частиц с уменьшением плотности среды.

В работе Г. П. Глазунова с соавторами [7] исследовалось получение порошков при электрическом взрыве в газе при повышенном давлении $p = 1-600$ атм. Показано, что с увеличением давления инертного газа средний размер частиц растет, а распределение частиц по размерам становится шире. Данные для титанового порошка из этой работы приведены на рис. 5. Аналогичная зависимость наблюдается и по данным М. И. Лернера для оксида алюминия (см. рис. 5).

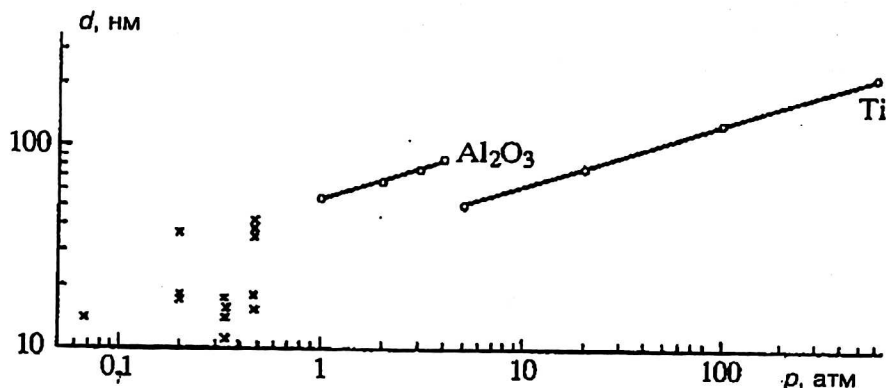


Рис. 5. Зависимости размера частиц порошка от давления газа:
 Ti — размер частиц в максимуме распределения титанового порошка (аргон);
 Al_2O_3 — среднеповерхностный размер частиц порошка оксида алюминия (аргон + 12 % кислорода)

Результаты наших исследований в области пониженных давлений окружающей среды представлены на рис. 5 в виде крестиков. Точки даны для разных металлов и газов, как инертных, так и химически активных. При одном и том же давлении плотности газов отличаются и, кроме того, в случае химически активных газов на размер частиц влияют тепловые эффекты химических реакций [5, 18]. Например, при окислении алюминия и титана выделяется теплота, превышающая теплоту сублимации металла. Естественно, что такие экзотермические эффекты влияют на характеристики образующихся частиц и поэтому их размер в зависимости от давления не однозначен.

В проведенных исследованиях [6, 18] показано, что перспективным для получения чистых металлических порошков является использование азота при пониженных давлениях. По сравнению с благородными газами азот обладает более высокой электрической прочностью и имеет низкую плотность. Даже алюминиевый порошок не содержит (или содержит следовые количества) нитридов, хотя алюминий является металлом, легко образующим нитриды. Обусловлено это химической инертностью молекулярного азота при пониженном давлении. Энергия диссоциации молекулы азота намного превосходит энергию сублимации алюминия (соответственно, 53,7 и 18,8 кДж/моль), а в электрическом контуре запасена энергия порядка энергии сублимации металла и она диссипирует при джоулевым нагреве металла. Синтез нитрида требует дополнительной активации. Существенную роль также могут играть кратковременность процесса и быстрое охлаждение металла в контактной зоне.

Заключение

Метод электрического взрыва позволяет получать наноразмерные порошки различных металлов. Плотность тока и радиус проволоочки являются существенными факторами наряду с плотностью введенной энергии. Они определяют, с одной стороны, однородность нагрева проволоочки, с другой стороны, — размер частиц. Результаты исследований позволяют прогнозировать процесс и находить оптимальные условия получения нанопорошков с заданной производительностью и дисперсностью.

Эксперименты показывают, что возможно получение наноразмерных порошков на основе различных металлов при взрыве относительно тонких проволоочек в условиях однородного джоулевого нагрева и при пониженном давлении окружающего газа.

Литература

1. Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 288 с.
2. Котов Ю. А., Яворский Н. А. // Физика и химия обработки материалов, 1978, № 4. С. 24—29.
3. Валевиц В. В., Седой В. С. // Изв. вузов. Сер. Физика, 1998. № 6. С. 70—76.
4. Sedoi V. S., Mesyats G. A., Orshkin V. I., Valevich V. V., Chemezova L. I. // IEEE Transactions on Plasma Science. 1999. V. 27. № 4. Aug. P. 845—850.
5. Котов Ю. А., Саматов О. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 10—11. С. 90—94.
6. Седой В. С., Валевиц В. В. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 14. С. 81—84.
7. Глазунов Г. П., Канцедал В. П., Корниенко Л. А., Косик Н. А., Митин Р. В., Шеестусев А. П. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение. 1978. Вып. 1(1). С. 21—24.
8. Колгатин С. Н., Хачатурьянц А. В. // ГВТ. 1982. Т. 20. С. 447.
9. Бакулин Ю. Д., Куропатенко В. Ф., Лучинский А. В. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 9. С. 1963—1969.
10. Калиткин Н. Н. Свойства вещества и МГД-программы: Препринт/ИПМ им. М. В. Келдыша. — М., 1978. № 85.
11. Рюденберг Р. Переходные процессы в электроэнергетических системах. — М.: Иностран. лит-ра, 1955.
12. Андерсон Г., Нейлсон Ф. // Взрывающиеся проволоочки. — М.: Иностран. лит-ра, 1963. С. 88—94.
13. Котов Ю. А., Седой В. С., Чemezova Л. И. Интеграл действия и энергия при электрическом взрыве проводников: Препринт//АН СССР, Сиб. Отд-ние. Ин-т сильноточной электроники: Томск, 1986. № 41.
14. Chase W. G., Levin M. A. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1298.
15. Абрамова К. Б., Златин Н. А., Перегуд Б. П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 2007.
16. Phalen R. F. // Aerosol science. 1972. V. 3. P. 395—406.
17. Бакуит Р. Б., Дацко И. М., Коростелев А. Ф., Лоскутов В. В., Лучинский А. В., Чертов А. А. // Физика плазмы. 1983. Т. 9. Вып. 6. С. 1224—1230.
18. Седой В. С., Валевиц В. В., Герасимова Н. Н. // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 4. С. 92—95.

Application of the electrical explosion of wires for synthesis of the nanosized powders

V. V. Oreshkin, V. S. Sedoi, L. I. Chemezova
Institute of High Current Electronics of RAS, Tomsk, Russia

Results of experimental investigations and magnetohydrodynamic simulation of electrical explosion of wires as the method of nanosized powder production are described in this paper. An intensity and uniformity of Joule heating are of considerable importance in a particle formation. The particle size depends on the introduced energy, radius of wire, current density, and features of surrounding medium (density, chemical activity and electrical strength). This method makes possible to produce the powders based on various metals with the particle sizes of less then 100 nm.