

УДК 536:669

Структура та властивості наночастинок, отриманих методом електроіскрової обробки міді та срібла

К.Г. Лопатько, кандидат технічних наук
Є.Г. Афтанділянц, доктор технічних наук
Я.В. Зауличний*, доктор технічних наук
М.В. Карпець*, доктор технічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ
* Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

В статті приводяться результати досліджень структури та властивостей наночастинок, отриманих при електроіскровій обробці міді та срібла. Наводяться приклади застосування наночастинок.

Відомо [1], що матеріали в ультрадисперсному стані (розміри частинок не перевищують сотні нанометрів) мають унікальні властивості пов'язані з особливостями формування структури і морфологією їх поверхні. Специфічні властивості наночастинок відкривають широкі можливості для створення нових ефективних матеріалів і їх використання у техніці, медицині і сільському господарстві.

Структуру і властивості наночастинок металів значною мірою визначають методи їх виробництва. Серед відомих способів отримання нанорозмірних металевих частинок [1 – 3] перспективним може бути електроіскрова обробка металів, яка поєднує комплексний температурно-деформаційний вплив на процес формування частинок з високою технологічністю методу.

В процесі взаємодії електронного пучка з поверхнею металів, відбувається їх руйнування, розплавлення, випаровування і викиди в міжелектродний простір газоподібного, рідкого і твердого металу. При цьому в рідині в площині, перпендикулярній осі розряду, виникає і поширюється ударна хвиля. Метал, що відділяється від поверхні, потрапляє в зону високих (порядку 4000 – 30000 °С) температур [4], частково плавиться і випаровується. Надалі пари і краплі металу потрапляють в рідину та охолоджуються з високою швидкістю. Залежно від співвідношення роботи і тривалості імпульсу кількість розплавленого і випарованого металу може змінюватися від 95 і 5 % до 5 і 95 %, відповідно [5].

В процесі електроіскрової обробки відбувається активна взаємодія продуктів ерозії з міжелектродним діелектричним середовищем в умовах високих температур, тиску та швидкості охолодження, що створює передумови для формування наночастинок високого ступеня дефектності кристалічної будови і, як наслідок, підвищеного рівня вільної енергії. Це зумовлює одержання наночастинок з підвищеною здатністю до інтенсивної взаємодії з навколишнім середовищем.

З метою вивчення можливості отримання нанорозмірних частинок і визначення їх структури і властивостей досліджували процес електроіскрової обробки міді і срібла у воді.

Відповідно до методик [6, 7] гранули міді та срібла завантажували у розрядну камеру з електродами з того ж матеріалу, наливали воду, вмикали генератор розрядних імпульсів і отримували колоїдний розчин міді та срібла у воді [8].

Хімічний склад досліджуваних матеріалів наступний (% мас. частка):

– мідь – 99,97 Cu, 0,0041 Fe, 0,0016 Ni, 0,0043 Pb, 0,0018 Sn, 0,0024 S, 0,0016 Zn, 0,0136 O;

– срібло – 99,969 Ag, 0,0122 Fe, 0,0061 Cu, 0,0023 Pb, 0,0054 Sn, 0,0025 Bi, 0,002 Zn.

Диспергування гранул та отримання водних колоїдних розчинів відбувалось за значеннями пікових потужностей (P_{max}) електричних імпульсів наведених у таблиці.

Виділення твердих частинок з отриманих водних колоїдних розчинів відбувалось шляхом сушіння крапель розчинів на пластині кристалічного кварцу. Фазовий та хімічний склад частинок вивчалася методом рентгенівської дифракції. Рентгенографічні дослідження проводились в монохроматичному $Cu K_{\alpha}$ - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1.

Результати рентгеноструктурних досліджень показали, що в результаті електроіскрової обробки металів утворюються частинки срібла, міді і оксиди міді Cu_2O і CuO . Режими обробки, хімічний склад, параметр ґратки і розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) частинок наведені в таблиці. Розмір та форму частинок визначали шляхом аналізу їх зображень на електронному мікроскопі ЕЕМ-200 (рис. 1). Отримані за режимом 1 (таблиця) частинки міді мають, в основному, еліпсоїдну і кулясту форму і розміри від 500 x 700 – 3200 x 3600 нм (рис. 1 а) до 10 x 10 – 160 x 170 нм (рис. 1 б); – після обробки за 2 режимом – 200 x 300 до 600 x 900 нм (рис. 1 в). Частинки срібла мають, в основному, кулясту форму діаметром від 200 до 500 нм (рис. 1 г).

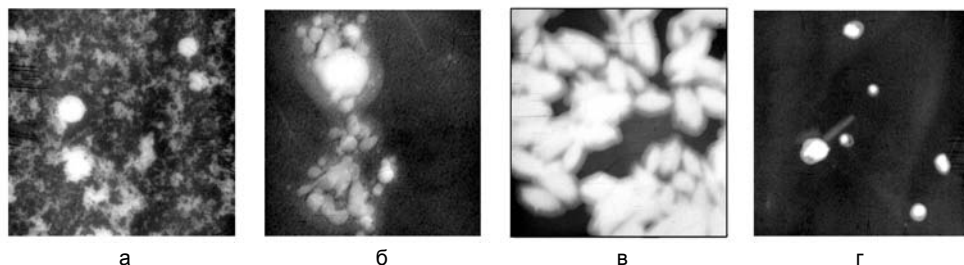


Рис. 1. Зображення частинок, отриманих в процесі електроіскрової обробки міді (а, б, в) і срібла (г).
Режими обробки: а, б – 1, в – 2, г – 3. а – х 3000, б – х 100000, в, г – х 20000.

Особливістю електроіскрової обробки металів у воді є те, що процес відбувається в умовах електролізу води на молекули водню і кисню і високих температур іскрових розрядів. Розрахунок, виконаний за методикою роботи [4], показав, що в умовах виконання експериментів температура газового простору навколо іскрового каналу досягає для 1 режиму електроіскрової обробки 10685 °С, для 2 режиму – 11745 °С, для 3 режиму – 10064 °С. При таких температурах ступінь іонізації атомів водню і кисню не перевищує 1 – 2 % [9], отже іонізацією атмосфери навколо електроіскрових розрядів можна нехтувати.

Технічна інформація

Аналіз впливу температури на дисоціацію води і продуктів її електролізу, виконаний по результатах, приведених в роботах [9, 10], показує, що атмосфера навколо електроіскрових розрядів складається:

- в інтервалі температур від 11700 до 5200 °С з атомів водню і кисню;
- 5200 – 3700 °С – з атомів і молекул водню і кисню;
- 3700 – 1700 °С – з атомів і молекул водню і кисню і молекул гідроксильної групи ОН і пари води;
- 1700 – 100 °С – з молекул водню, кисню і пари води;
- 100 – 20 °С – з молекул водню, кисню і рідкої води.

Хімічний склад, параметр ґратки і розмір областей когерентного розсіювання частинок, отриманих в результаті електроіскрової обробки міді і срібла

Режим обробки	Хімічний склад і параметри структури	Речовина			
		Cu	Cu ₂ O	CuO	Ag
1, мідь P _{max} = 2784 Вт	Вміст (% , мас. частка)	33,20	66,80	0	-
	Параметр ґратки a, нм	0,3615	0,4265	0	-
	Розмір ОКР, нм	130-150	20	0	-
2, мідь P _{max} = 6960 Вт	Вміст (% , мас. частка)	40,30	22,33	37,37	-
	a, нм	0,3617	0,4275	0,4680	
	Параметри ґратки b, нм			0,3453	-
	c, нм			0,5154	
3, срібло P _{max} = 4408 Вт	Розмір ОКР, нм	150	15	74	-
	Вміст (% , мас. частка)	0	0	0	100
	Параметр ґратки a, нм	-	-	-	0,4086
	Розмір ОКР, нм	-	-	-	120

Термодинамічний аналіз показав, що при охолодженні продуктів ерозії срібла в інтервалі температур від 11700 до 100 °С, а міді – від 11700 до 1800 °С, відсутні термодинамічні умови утворення сполук срібла і міді в атмосфері навколо іскрових розрядів. Для срібла тільки при температурі, нижче 100 °С, можливе утворення Ag₂O з подальшим його відновленням воднем.

В інтервалі температур від 1800 до 1100 °С створюються передумови для утворення оксиду Cu₂O і його відновлення воднем, а при температурах від 1800 до 1728 °С, також атомами водню.

При температурах нижче 1100 °С створюються передумови для утворення оксидів Cu₂O і CuO, причому реакція утворення Cu₂O переважніша. Оксиди, що утворилися, відновлюються воднем при охолодженні до 650 і 20 °С, відповідно. Необхідно відзначити, що в інтервалі 100 – 20 °С відмінність теплових ефектів реакцій окислення Cu₂O киснем до CuO і відновлення CuO воднем до Cu складає від 1,1 до 4,3 %, тобто вірогідність проходження цих реакцій практично рівнозначна.

Результати експериментів показують, що при піковій потужності розряду P_{max} = 2784 Вт в розрядній камері формуються нано- і ультрадисперсні частинки міді і оксиду Cu₂O при наступному співвідношенні: Cu – 33,2 %, Cu₂O – 66,8 % (1 режим обробки мідних ґранул). Підвищення потужності розряду в 2,5 рази (2 режим обробки мідних ґранул) приводить до зменшення кількості Cu₂O і утворення оксидів CuO при наступному співвідношенні фаз: Cu – 40,30 %, Cu₂O – 22,33 %, CuO – 37,37 %.

Формування наночастинок в процесі електроіскрової обробки, супроводжується збільшенням періодів їх кристалічних ґраток (таблиця) в порівнянні із звичайними матеріалами. Проте, в роботах [1 – 3] наголошується, що для наночастинок отриманих іншими методами, спостерігається зворотня закономірність. Наприклад, при зменшенні діаметру частинок алюмінію від 20 до 6 нм період ґратки зменшується на 1,5 % [3]. Це пояснюється впливом сил поверхневого натягу, які при формуванні наночастинок так стискають матеріал, що відбувається зменшення параметра кристалічної решітки. Зворотню закономірність, яка мала місце в досліджуваних умовах, можна пояснити, тим, що зі збільшенням пікової потужності розряду, і як наслідок, тиску на фронті ударної хвилі відбувається інтенсифікація пластичної деформації частинок і розчинення в їх кристалічних ґратках кисню і водню. Це підтверджується тим, що при збільшенні пікової потужності розряду одночасно зі збільшенням параметрів ґраток міді і оксиду Cu_2O , відбувається подрібнення блоків когерентного розсіювання оксиду Cu_2O на 25 % (таблиця).

Застосування отриманих наночастинок срібла та міді у вигляді водних колоїдних розчинів дає ефективні наслідки при операціях дезинфекції. Додавка у воду колоїдного розчину наночастинок срібла від 0,001 до 0,01 % зменшує кількість мікроорганізмів в воді у 130 – 7500 разів, відповідно (рис. 2) [11]. Показано, [12 –

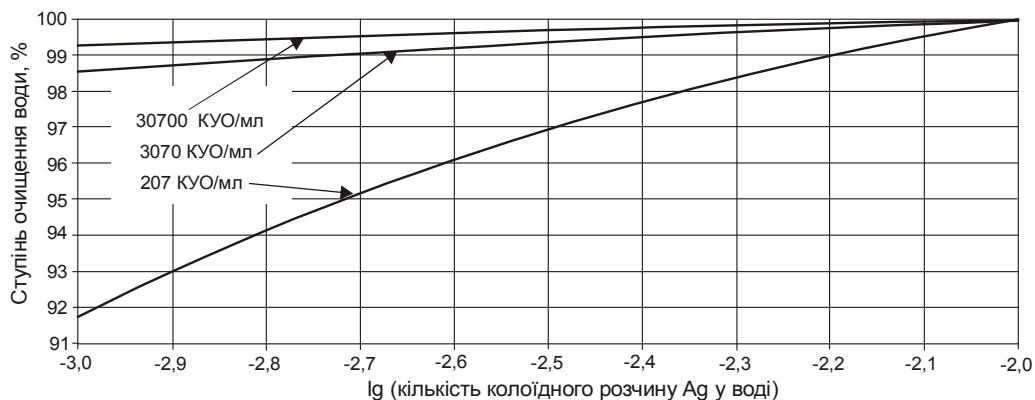


Рис. 2. Вплив наночастинок срібла на знезараження води. Позначення на кривих вказують на вихідну забрудненість води (КУО/мл – кількість усіх мікроорганізмів в 1 мл води).

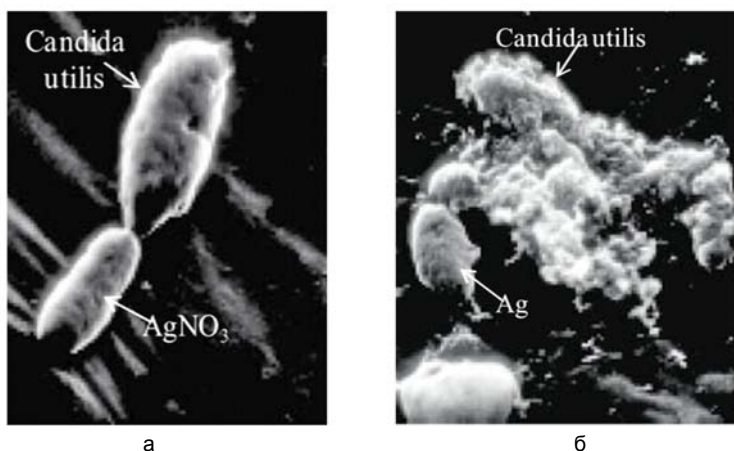


Рис. 3. Електронні фотографії взаємодії клітин *Candida utilis* з нанорозмірною сполукою AgNO_3 (а) і наночастиною срібла (б). $\times 5000000$.

14], що колоїдне срібло сприяє зростанню живої маси птахів природним шляхом на 15,7 % (порівняно з використанням звичайної води), покращує здоров'я тварин та знижує конверсію корму.

Дослідження механізму впливу наночастинок на мікроорганізми показує [15], що срібло у вигляді сполуки AgNO_3 не впливає на дріжджеві клітини *Candida utilis* (рис. 3 а). В той же час при контакті з наночастишкою срібла спостерігається їх руйнування (рис. 3 б).

Таким чином, результати виконаних досліджень показують, що за допомогою електроіскрової обробки металів можливо отримувати нанорозмірні частинки міді та срібла, які ефективно взаємодіють з навколишнім середовищем як в процесі формування, так і у вигляді кінцевого продукту, та мають суттєву корисну дію. Хімічний склад, параметри ґраток та розміри областей когерентного розсіювання наночастинок суттєво залежать від пікових потужностей електричних імпульсів електроіскрової обробки матеріалів.

Література

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Киев: Академперіодика, 2001. – 588 с.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С, Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
4. Гулый Г.А., Поздеев В.А., Швец И.С. О влиянии параметров разрядной цепи на нагрев плазмы в канале подводного взрыва проводников // Физические основы электрогидравлической обработки материалов. – Киев: Наук. думка, 1978. – С. 3 – 10.
5. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов // Электроискровая обработка металлов. – М.: Наука, 1957. – С. 38 – 69.
6. Патент Україна на корисну модель № 38458. МПК⁶. B22F9/08. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтанділянц, А.А. Щерба // Промислова власність. – 2009. – № 1. – С. 15.
7. Патент Україна на корисну модель № 38461. МПК⁶. B22F 9/08. Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтанділянц, А.А. Щерба // Промислова власність. – 2009. – № 1. – С. 16.
8. Патент Україна на корисну модель № 38459. МПК⁶. B01J13/00. Маточний колоїдний розчин металів / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтанділянц, С.М. Каленська // Промислова власність. – 2009. – № 1. – С. 15.
9. Пархоменко В.Д., Цыбулев П.Н., Краснокутский Ю.И. Технология плазмо-химических производств. – Киев: Вища школа, 1991. – С. 458.
10. Термодинамика оксидов. Справ. / Куликов И.С. – М.: Металлургия, 1986. – С. 344.
11. Патент Україна на корисну модель № 39997. МПК⁶. A61L 2/16, A61L 2/18. Срібний дезінфектант / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтанділянц, Д.А. Засекін // Промислова власність. – 2009. – № 6. – С. 17.
12. Засекін Д.А., Соломон В.В., Кучерук М.Д. Нанорозмірне срібло для випоювання птиці // Здоров'я тварин і ліки. – 2008. – № 12. – С. 22 – 23.
13. Засекін Д.А., Соломон В.В., Кучерук М.Д. Срібло в аспекті використання генетичного потенціалу птиці // Здоров'я тварин і ліки. – 2009. – № 2. – С. 18 – 19.
14. Патент № 40934. Спосіб підвищення продуктивності птиці / Д.А. Засекін, В.В. Соломон, К.Г. Лопатько // Промислова власність. – 2009. – № 8.

15. Ревина А.А., Баранова Е.К., Мулюкин А.Л. Некоторые особенности воздействия кластерного серебра на дрожжевые клетки *Candida utilis* // Электронный научный журнал «Исследовано в России». – 2005. – С. 1403 – 1409.

Одержано 27.05.09

К.Г. Лопатко, Е.Г. Афандилянц, Я.В. Зауличный, М.В. Карпец

**Структура и свойства наночастиц, полученных методом
электроискровой обработки меди и серебра**

Резюме

В статье приводятся результаты исследования структуры и свойств наночастиц, полученных при электроискровой обработке меди и серебра. Приводятся примеры применения наночастиц.

K.G. Lopatko, Ye.G. Aftandilyants, Ya.V. Zaulichnyi, M.V. Karpets

**Structure and properties of nanoparticles,
produced by electrospark treatment of copper and silver**

Summary

The results of the investigation of structure and properties of nanoparticles produced by electrical discharge treatment of copper and silver are presented in the paper. Examples of application of nanoparticles are shown.