

高压击穿铜丝物相研究*

李世文¹⁾²⁾ 冯国英^{2)†} 李玮²⁾ 韩敬华²⁾ 周晟阳²⁾
殷家家²⁾ 杨超²⁾ 周寿桓²⁾

1) (攀枝花学院工程技术学院, 攀枝花 617000)

2) (四川大学电子信息学院, 成都 610065)

(2012年4月28日收到; 2012年6月10日收到修改稿)

采用高压放电的方式对材料进行击穿, 可以方便地制造纳米颗粒. 搭建了高压击穿实验装置, 对铜丝进行高压击穿实验; 分别采用透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和元素能谱 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 测试, 对铜丝击穿丝状物进行了形貌和成份分析. 研究了铜丝高压击穿后的物相特性. 研究结果发现, 在高压作用下铜丝被充分电离, 产生丝状分布, 其构成为纳米颗粒的凝结; 纳米颗粒的直径分布主要集中在 30—60 nm 之间; 颗粒产物由铜元素和氧元素组成; 它们以单晶 Cu, Cu₂O 和 CuO 组成混合物; 粒径大小、产物成分与铜丝长度、直径及电压等因素相关.

关键词: 高压击穿, 纳米颗粒, 物相分析

PACS: 52.80.Qj, 51.50.+v, 81.07.Wx, 07.79.Fc

1 引言

高压击穿金属, 会使金属结构和性质发生变化. 对金属高压击穿的过程、产物的性能特征和其应用, 有很多专家学者进行了研究: Yang 等从原理上对纳米铝的制造进行了模拟和分析^[1-3], Kim 等研究了纳米制造过程中影响颗粒大小的相关因素^[4-10]; 吴等研究了高压击穿铝的瞬态光谱特性^[11], Murali 等研究了高压击穿金属丝过程中的电气特性^[12-14]. 随着实验条件的不断改善, 对高压击穿过程的研究越来越深入, 产物性能分析越来越精确. 成果在诸多领域有非常重要的应用, 这种击穿后的颗粒也可以称为纳米颗粒, 它可以作为高效催化剂、导电浆料、防腐除臭、导热抗磨损等, 也可以替代贵金属合金应用在很多重要设备中, 还可以用在医学、航空航天、军事技术等领域^[3]. 人们对于纳米铜的制备和其属性结构越来越有兴趣, 获取纳米铜的方法也有多种, 主要有化学法和物理法,

但利用高压击穿孔法制备纳米铜颗粒的方法简单、粒度均匀、产品纯度高、产量大.

本文作者对高压击穿铜丝后产生的纳米颗粒进行了物相特性分析, 并对纳米颗粒生成过程进行了分析.

2 实验原理及装置

高压击穿与注入铜丝的能量密度有关, 能量密度与电阻有关, 铜丝在不同加热阶段的电阻率不同^[15,16], 通过 Tucker 建立的电阻模型可以详细说明, 模型引入比作用量, 比作用量定义为

$$g = \int_0^T j^2 dt, \quad (1)$$

式中, g 为比作用量, j 为铜中的电流密度, t 是通电时间, T 是整个电流作用时间. 可以将铜丝的电阻率分为定相加热 (固态加热和液态加热) 和变相加热 (固态到液态、液态到气态). T 时段内的

* 国家自然科学基金重大项目 (批准号: 60890200) 和国家自然科学基金委员会 - 中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 10976017) 资助的课题.

† E-mail: guoing_feng@scu.edu.cn

焦耳热为

$$W_R(t) = \int_0^T u_R(t) \cdot i_R(t) \cdot dt = \int_0^T \frac{u_R^2(t) \cdot S(t)}{\rho(t) \cdot l} dt, \quad (2)$$

$\rho(t)$ 为铜丝的瞬态电阻率; $u_R(t)$ 为瞬态电压; $S(t)$ 是铜丝的瞬态截面面积; l 为铜丝的长度. 铜丝击穿是在几微秒内完成的, 时间由放电电路的特征时间 $(LC)^{1/2}$ 来决定. 电路中的电能是分 t_1, t_2, t_3, t_4 时间段对铜丝作用, 最后使铜丝完全电离成等离子态 [16].

搭建实验平台及其等效电路图如图 1 所示.

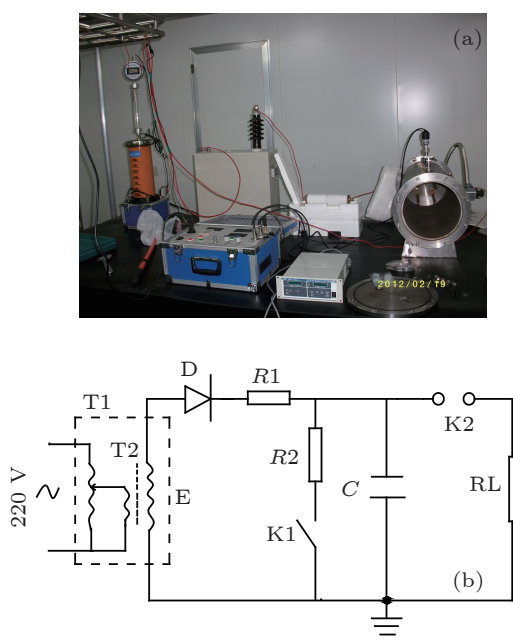


图 1 (a) 实验平台实物图; (b) 等效电路图

图 1(b) 中, T1 为调压器, D 为整流硅堆, R2 为自放电水阻, T2 为高压变压器, E 为直流高压发生器 (ZGF-60/2), R1 为限流水阻, K1 为自放电开关, C 为脉冲电容 (MWF50-3), K2 为脉冲高压放电管 (RM-45), RL 为负载 (击穿物). 其次还有机械泵 (用于控制真空度)、真空计 (检测真空罐内的真空度)、真空罐 (用于回收击穿物, 铜丝安装其内)、铜丝 (击穿物) 等, 设备的相关参数如表 1 所示.

表 1 实验设备相关参数

电压/kV	电容/ μf	铜丝直径/mm
45	3.03	0.1
铜丝长度/mm	铜丝数量/根	铜丝电阻/ Ω
74	4	0.87

实验中击穿铜丝的能量取决于电容器的储能 E 为

$$E = \frac{CU^2}{2}. \quad (3)$$

根据参数计算可得储能为 3067.87 J, 按照 30% 的能量作用于外电路和损耗计算, 释放在铜丝的能量为 2147.51 J, 要完全汽化实验铜丝所需要的能量至少为 540 J [13]. 在本实验中所提供的 2147.5 J 的能量足够使铜丝完全汽化.

3 测量结果及分析

3.1 形貌

爆炸后数小时后, 打开真空罐, 击穿物如图 2 所示.

从图 2 可知, 铜丝击穿后在真空罐内形成丝状物和团簇物. 击穿发生后进行电路检测, 测得电容器两端有 0.8 kV 的电压. 说明击穿后的粒子开始是以等离子态存在于真空罐内, 因粒子带电, 下落过程中在电场力、粒子与粒子间的引力、粒子间的黏沾力和粒子的重力的共同作用下, 最后形成丝状物. 通过多次实验, 若实验后电容端无电压, 击穿物将以粒子形态均匀沉积于真空罐壁的下方, 不能形成丝状物. 实验后的产物, 通过三维立体显微镜观察为丝状, 其形貌如图 3 所示.



图 2 击穿后的铜丝形成的丝状物

丝状物沿电极所形成的电场方向顺序排列, 这主要是由电场力的作用导致形成, 也有少量纵横交错形成网状, 主要是由重力、粒子之间的黏沾力、电场力所形成. 扫描电镜测量结果如图 4 所示.

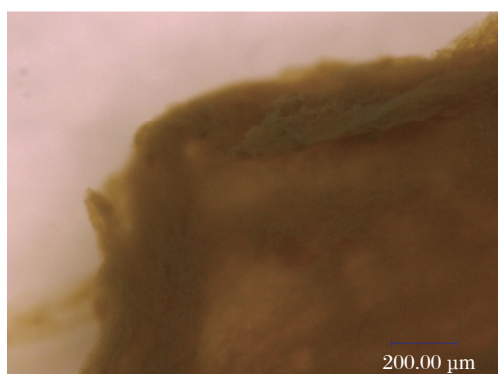
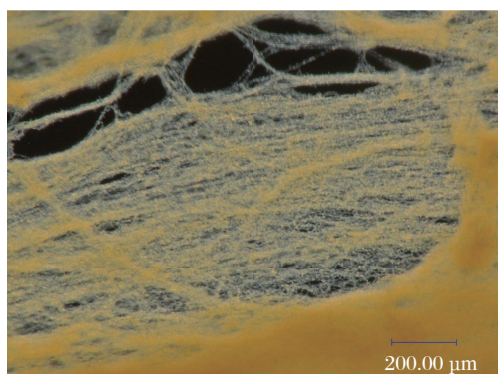


图3 击穿物在三维立体显微镜下观察图

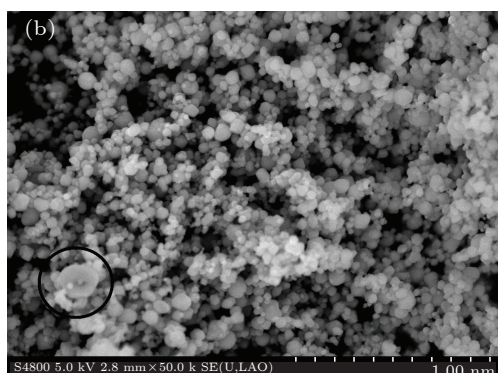
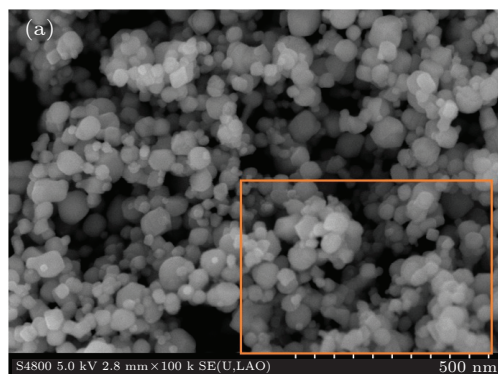


图4 扫描电镜图 (a) 500 nm 级的电镜图; (b) 1.00 μm 级的电镜图

对网状物用扫描电镜进行观察, 发现网状物是

由粒径大小不同的粒子组成, 绝大多数粒子为较规则的球形, 但也有极少数的奇形异状, 其中有一个成花状, 如图 4(b) 的左下角处, 这是在铜丝的两端处, 由于能量的传递是从中心到两端, 两端部位能量减少而导致击穿不充分所致, 粒径明显较大, 最大约为 180 nm, 但数量非常少, 本次实验收集物测量中只发现一粒.

3.2 粒径分布

对图 4(a) 右下角的部分区域内的粒子的粒径进行统计, 不同直径的分布如图 5 所示.

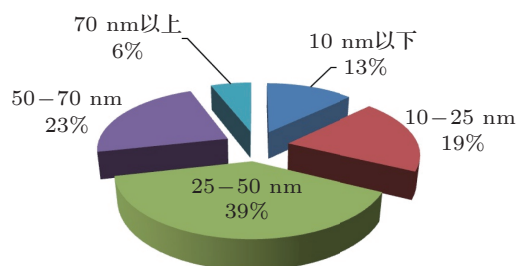


图5 微直径大小分布及百分比图

从图 5 中可知, 铜纳米颗粒的直径大部分是在 10—70 nm 之间, 占 81%, 而 70 nm 以上的只有 6%, 10 nm 以下的只占 13%. 其中粒径最大的为 80 nm, 最小的约 10 nm. 因此可知, 在 45 kV 情况下铜丝击穿后得到大小较为均匀的纳米级颗粒.

3.3 元素能谱图分析

对于击穿物的组成元素, 我们进行了能谱 (EDS) 分析, 测量如图 6 所示.

表 2 元素能谱数据

元素	质量比/%	原子数/%
O	12.36	35.90
Cu	87.64	64.10
总计	100.00	

从图 6(a) 中正方形区域所对应的元素能谱图为图 6(b), 表 2 是图 2(b) 中的数据, 从表 2 可知, 被测物中主要是由铜元素和氧元素组成. 其中氧原子数占 35.9%, 而铜原子数占 64.10%, 铜元素的质量比占 87.64%, 氧元素的质量比 12.36%. 因氧元素的化学特性, 氧元素只能以化合物的形式存在于被测物中, 而铜元素可以以 Cu_2O , CuO 和 Cu 三种形式

存在, Cu_2O 和 CuO 是否同时存在, 各自所占多少比例, 我们进行了更进一步的测量分析.

的值计算被测物中 Cu_2O , CuO 和 Cu 各自所占比例如表 3 所示.

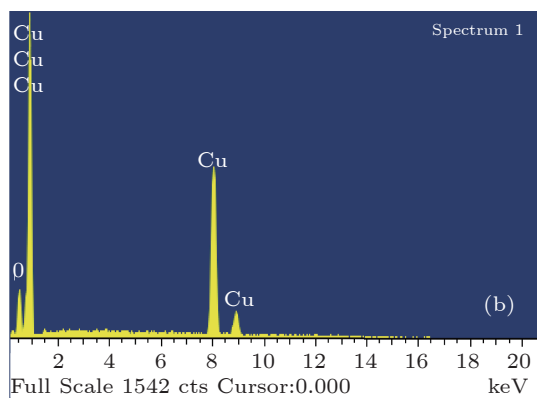
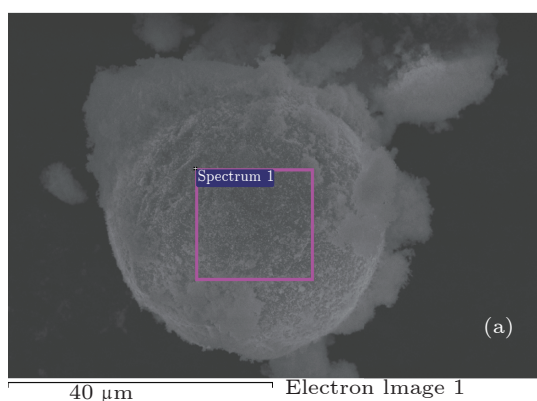


图 6 (a) 测量区域; (b) 所测得的能谱图

3.4 XRD 组成

为确定击穿物中 Cu_2O , CuO 和 Cu 的比例, 对击穿物进行 XRD 测量分析.

通过与标准物相 PDF 卡片比对, 如图 7 所示中曲线峰值 1, 3, 6, 10, 11 与 CuO 相对应; 2, 4, 8, 9 与 Cu_2O 相对应; 5, 7 与 Cu 相对应; 通过波峰对应

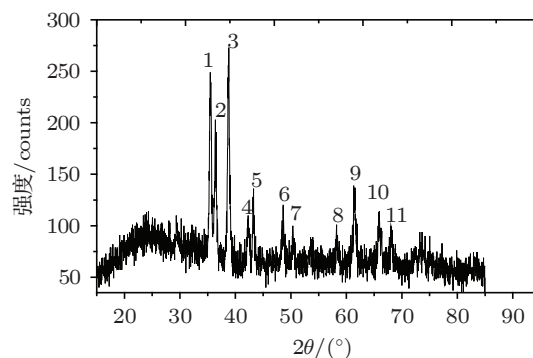


图 7 XRD 图

表 3 中的铜元素总量 85.94%, 氧元素总量 14.06%, 这与能谱 (EDS) 所测得的铜元素的总量 87.64%, 氧元素的总量 12.36% 的误差为 1.7% 和 -1.7%, 该误差是波峰值读数误差和小波峰的忽略两个方面造成, 证明通过两种方法测得的数据完全一致. Cu_2O , CuO 和 Cu 各在被测物总量中所占比例为 51.49%, 33.83% 和 14.67%. 由于材料的集肤效应, 汽化波会从导体表面开始向导体的中心运动 (汽化波的速度大小视材料来决定, 一般大小为 200—500 m/s). 因此, 汽化时, 瞬间颗粒温度可达 8000 K^[6], 颗粒与罐内空中的氧发生氧化反应. 表面的铜颗粒形成了 CuO , 中心部分颗粒向外运动而使温度下降及氧元素的相对减少, 形成了 Cu_2O , 当中心的颗粒完全扩散后, 因氧元素的缺少和温度的快速下降, 铜的活性也迅速下降, 最后形成单晶铜颗粒, 所以击穿物是由氧化铜、氧化亚铜和铜颗粒组成. 如需控制三者的比例, 可以根据电压值和真空罐内的真空度或充其他类气体控制比例, 这也是我们下一步要进行研究的方向.

表 3 根据 XRD 图中的数值计算各元素所占比例值

波峰编号	CuO					Cu ₂ O				Cu	
	1	3	6	10	11	2	4	8	9	5	7
波峰对应的值	250	280	120	110	100	210	115	110	130	135	110
总量	860					565				245	
在总量中所占比例/%	51.49					33.83				14.67	
Cu 元素所占比例/%	41.98					30.07				14.67	
O 元素所占比例/%	10.30					3.76					
Cu 元素总量/%						85.94					
O 元素总量/%						14.06					

4 结论

对高压击穿铜丝后所形成的丝状物,采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 进行了形貌和成分测试,通过分析丝状物形成、丝状物组成的原理和特性,得出了高压击穿铜丝在电场的作用下形成丝状,丝状物是由纳米颗粒组成,颗粒形状

以球形为主,也有极少花瓣形;粒径比较均匀,主要集中在 30—60 nm 之间;产物的成分复杂,既有 Cu,也有 Cu_2O 和 CuO ;各成分的含量比例、颗粒的大小、粒径的均匀程度与铜丝的直径、长度、电压和真空罐内的介质有关.可以通过改变电压、铜丝直径、真空罐内的气体种类研究各种情况下产生的颗粒的特性,这也是以后要研究的方向.

- [1] Yang P, Liao N B, Li C, Shang S H 2009 *International Journal of Nonlinear Sciences & Numerical Simulation* **10** 483
- [2] Klas M, Matejčák Š, Radjenović B, Radmilovič-Radjienović M 2011 *Phys. Scr.* **83** 45503
- [3] Li X J, Wang Z L, Yan H H, Wang X H, Zhang Y J 2010 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **24** 368 (in Chinese) [李晓杰, 王占磊, 闫鸿浩, 王小红, 张越举 2010 高压物理学报 **24** 368]
- [4] Kim W, Park J S, Suh C Y, Ahn J G, Lee J C 2008 *Journal of Alloys and Compounds* **465** 4
- [5] Xiang J, Song F Z, Shen X Q, Chu Y Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4794 (in Chinese) [向军, 宋福展, 沈湘黔, 褚艳秋 2010 物理学报 **59** 4794]
- [6] Fan Z L, Zheng F, SiTu J C 2011 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **20** 545 (in Chinese) [樊志良, 郑峰, 司徒健超 2011 中国有色金属学报 **20** 545]
- [7] Makhlof S A, S. A. Kassem M, M. A Abdel R 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 3438
- [8] Li T, Chen Z P, Su Y I, Su L, Zhang J C 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 6149
- [9] Bac L H, Ryu H J, Kim B K, Kim J S, Kim J C 2011 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** 6433
- [10] Bagazeev A V, Kotov Y A, Medvedev A I, Azarkevich E I, Demina T M, Murzakaev A M, Timoshenkova O R 2010 *Chemistry and Materials Science* **5** 656
- [11] Wu Y, Sun N C, Feng G Y, Yin S M, Liao H, Zhou C M 2009 *Laser Journal* **30** 17 (in Chinese) [吴颖, 孙年春, 冯国英, 尹升茂, 廖海, 周传明 2009 激光杂志 **30** 17]
- [12] Murali R, Yang Y X, Brenner K, Beck T, Meindl D J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 243114
- [13] Zhu Y C, Luo G X, Fang X, Chen Y 2011 *Explosion and Shock Waves* **31** 664 (in Chinese) [朱翼超, 罗根新, 方向, 陈宇 2011 爆炸与冲击 **31** 664]
- [14] Yung G S, Kim B J, Lee N Y, Kim B M, Yeom S J, Kwak N J, Joo Y C 2012 *Microelectronic Engineering* **89** 58
- [15] Jiang J H, Wang G Y, Yang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1123 (in Chinese) [蒋吉昊, 王桂吉, 杨宇 2008 物理学报 **57** 1123]
- [16] Mao Z G 2009 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [毛志国 2009 博士学位论文 (北京: 清华大学)]

Study on phase analysis of nanoparticles by high-voltage electrical explosion method of copper wire*

Li Shi-Wen¹⁾²⁾ Feng Guo-Ying^{2)†} Li Wei²⁾ Han Jing-Hua²⁾ Zhou Sheng-Yang²⁾
Yin Jia-Jia²⁾ Yang Chao²⁾ Zhou Shou-Huan²⁾

1) (School of Engineering and Technology, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

2) (College of Electronics & Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 28 April 2012; revised manuscript received 10 June 2012)

Abstract

Copper nanoparticles are produced by high-voltage electrical explosion of copper wires. The high-voltage breakdown experimental setup for copper is built. The morphology and composition of the breakdown material are tested by the transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffractometry (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) methods, respectively. Based on the morphology, size distribution, elemental spectrum (EDS), and XRD analysis of the breakdown material, the phase characteristics of high-voltage breakdown copper wire are studied. The results show that wire is fully ionized under high pressure, forming a filamentous distribution which is composed of condensation of nanoparticles. The diameters of copper nanoparticles are between 30 nm and 60 nm. The nanoparticles product is composed of Cu and O elements. The product is a mixture of metallic copper, cupric oxide and cuprous oxide. The particle size and its product composition are controlled by varying length and diameter of the copper wire, discharge voltage, etc.

Keywords: high-voltage electrical explosion method, nanosized copper powder, phase analysis

PACS: 52.80.Qj, 51.50.+v, 81.07.Wx, 07.79.Fc

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60890200) and the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No.10976017).

† E-mail: guoing_feng@scu.edu.cn