

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ И НАНОПОРОШКОВ



А.П. Ильин
Ю.Ю. Мирошниченко
Л.О. Роот
А.В. Коршунов

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**А.П. Ильин, Ю.Ю. Мирошниченко,
Л.О. Роот, А.В. Коршунов**

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ И НАНОПОРОШКОВ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 544.77+621.762(075.8)

ББК 24.6+34.36я73

И46

Ильин А.П.

И46

Химия коллоидов и нанопорошков: учебное пособие / А.П. Ильин, Ю.Ю. Мирошниченко, Л.О. Роот, А.В. Коршунов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 200 с.

Пособие посвящено актуальным проблемам коллоидных систем. Особенностью материала является рассмотрение системы газ – твердое тело – нанопорошки металлов. Приведены экспериментальные результаты исследования свойств нанопорошков металлов, особенности их структуры.

Предназначено для обучения студентов старших курсов, магистрантов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области нанопорошков.

УДК 544.77+621.762(075.8)

ББК 24.6+34.36я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор ТГУ

В.В. Козик

Доктор химических наук

заведующий кафедрой физической химии ТГУ

Г.М. Макроусов

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Ильин А.П., Мирошниченко Ю.Ю.,
Роот Л.О., Коршунов А.В., 2013

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2013

Оглавление

Предисловие	5
Перечень сокращений и условных обозначений	6
Основные термины	7
ГЛАВА 1. ПРЕДМЕТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ	9
1.1. История развития коллоидной химии	10
1.2. Классификация дисперсных систем	12
1.3. Суспензии	13
1.4. Эмульсии	14
1.5. Аэрозоли, дымы	17
1.6. Аэрогели	20
1.7. Термодинамическое состояние веществ в виде коллоидов	23
1.8. Структура коллоидных частиц	29
1.9. Устойчивость коллоидных систем. Флокуляция. Коагуляция	31
1.10. Защита лиофобных коллоидных растворов. Флокуляция	35
1.11. Методы получения коллоидных растворов	36
ГЛАВА 2. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ: ГАЗ–ТВЕРДОЕ (ДЫМЫ) И АЭРОГЕЛИ (НАНОПОРОШКИ)	38
Введение	38
2.1. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете	38
2.2. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов	50
2.3. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников	60
2.4. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников	67
2.5. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков сплавов и интерметаллидов	71
2.6. Влияние состояния оксидно-гидроксидной оболочки на реакционную способность наночастиц алюминия	76
2.7. Исследование процесса окисления электровзрывного нанопорошка вольфрама в воздухе	85
2.8. Действие лазерного излучения и нагрева на нанопорошки железа, никеля и меди в воздухе	91
2.9. Активированное спекание вольфрама	97
2.10. Структурные и химические превращения в нанопорошках меди при нагревании в воздухе	105

2.11. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе	110
2.12. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама	128
2.13. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе	134
2.14. Получение нитридсодержащих керамических продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе	147
2.15. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой	155
2.16. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с жидкой водой и водными растворами	161
2.17. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании	173
2.18. Влияние горячего водорода на процесс кипения воды	178
2.19. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике	185
Заключение	195
Вопросы для самостоятельной работы	196
Список литературы	197

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сложившаяся в настоящее время ситуация в области малых частиц характеризуется обособлением коллоидной химии и химии нанопорошков.

Это разделение коллоидных систем в основном на коллоидные системы «твердое тело – раствор» и нанопорошки – системы «твердое тело–газ» сложились исторически. Представленное учебное пособие является попыткой представить свойства нанопорошков как свойства дымов «дисперсионная среда *газ* – дисперсная фаза *твердое*» и скоагулированных дымов – аэрогелей «дисперсионная среда *твердое* – дисперсная фаза *газ*». Пособие содержит материалы исследований, проведенных в Томском Политехническом университете, что отражено в списке рекомендуемой литературы.

Пособие состоит из 2-х частей: в первой представлены основные вопросы традиционной коллоидной химии – классификация дисперсных систем, их термодинамическое состояние, структура и устойчивость коллоидных систем и методы получения коллоидных растворов. Во второй части рассмотрено получение нанопорошков металлов с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона. В начале этой части рассмотрены структура и свойства аэрогелей алюминия, вольфрама, молибдена, железа, никеля, меди, интерметаллидов, а также приведено обоснование наиболее значимых параметров нанопорошков металлов для решения проблемы их аттестации. Существенным является включение в пособие материалов исследований по применению нанопорошков металлов. Это – получение нитридсодержащих керамических порошков при сгорании в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с порошками диоксидов титана и циркония. Подробно рассмотрен процесс взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. Твердые продукты этого взаимодействия представляют собой нанодисперсные гидроксиды и различные по дисперсности, структуре и свойствам оксиды алюминия. Другими продуктом взаимодействия нанопорошка алюминия является газообразный водород – топливо для водородной энергетики. Нанопорошки алюминия реагируют с жидкой водой практически нацело, что позволяет его использовать для непрерывного получения водорода и не хранить его под большим давлением.

Таким образом, в пособии содержатся данные о коллоидах в системе «твердое тело – жидкость» и в системе «твердое тело – газ» (в нанопорошках). В пособие включены ранее опубликованные результаты исследований авторов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$T_{н.о}$ – температура начала окисления;
 α – степень окисленности (превращения);
 V_{max} – максимальная скорость окисления;
 ΔH – удельный тепловой эффект;
 $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности;
АСМ – атомносиловая микроскопия;
АЭС – атомноэмиссионная спектроскопия;
АСД – 1(4, 6) – порошок различной дисперсности, полученный путем распыления расплава;
БЭТ – теория адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера;
ГП – горячее прессование;
ДРОН-3,0 – дифрактометр рентгеновский;
ДТА – дифференциально-термический анализ;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
ИМС – интерметаллическое соединение;
ЗЭ – запасённая энергия
КМ – керамический материал;
ЛОП-72 – лабораторный оптический пирометр;
НП – нанопорошок;
НПА – нанопорошок алюминия
НЧ – наночастица;
РФА – рентгенофазовый анализ;
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
РЭМ – растровая электронная микроскопия;
СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТГ – термогравиметрия;
УДП – ультрадисперсный порошок;
ЭВП – электрический взрыв проводников.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Нанопорошок – порошок, среднеповерхностный диаметр частиц которого не превышает 100 нм.

Наноматериал – консолидированный материал, построенный из фрагментов структуры (кристаллитов), имеющих размер < 100 нм, хотя бы по одной оси в пространстве.

Нанозерно – область (диаметром < 100 нм) в структуре компактного материала, имеющая определенный химический и фазовый состав и характеризующаяся плавно меняющимся составом с окружающим нанозернами.

Ультродисперсный порошок – порошок, частицы которого хотя бы в одном направлении имеют размер, сравнимый с масштабом какого-либо физического явления или процесса, например с длиной свободного пробега электрона, с размерами фотона, полярона и др.

Наносостояние вещества – структурно-энергетическое состояние вещества, диспергированного до уровня наночастиц, установившееся в результате взаимного влияния поверхности и объема в наночастице.

Запасенная энергия в наночастицы – энергия, выделяющаяся в результате перехода отдельных частиц из метастабильного в стабильное состояние и в результате спекания частиц с уменьшением их площади удельной поверхности.

Избыточная запасенная энергия – дополнительное количество энергии, выделяющееся при взаимодействии на нанопорошок, к количеству энергии, выделяющейся при взаимодействии на нанопорошок, частицы которого находятся в равновесном состоянии. Избыточная энергия характерна для наночастиц, сформировавшихся в сильно неравновесных условиях, например в условиях электрического взрыва проводников.

Нанотехнология – получение нанопорошков и компактных наноматериалов с характерными размерами нанозерна < 100 нм, а также изготовление устройств или элементов устройств размерами < 100 нм.

Модели строения наночастиц:

консолидированные кластеры (поликластерная модель);

слои вещества различной рентгеновской плотности и заряда (слоевая модель).

Нанопленки – островки и сплошные пленки, толщина которых не превышает 100 нм.

Температура спекания ($T_{сп}$) – температура, достигаемая при спекании, определяющаяся величиной, запасенной порошком энергии.

Температура в волне спекания (Тв. с) – температура достигаемая при спекании, определяющаяся величиной запасенной порошком энергии.

Температура начала окисления (Тн. о) – температура увеличения массы образца.

Степень окисленности (превращения) (α) – отношение массы окисленного образца к его исходной массе.

Максимальная скорость окисления (V_{\max}) – скорость максимального увеличения массы образца.

Удельный тепловой эффект – тепловой эффект, соответствующий увеличению массы и приведенный к единице массы окисленного образца.

Среднеповерхностный диаметр пор – условный диаметр пор, рассчитанный из величины площади удельной поверхности при условии, что все поры одинаковы по диаметру.

Пороговый эффект – многократное изменение одного из параметров (характеристики) образца при сравнительно небольшом изменении другого параметра.

Эффект Хэдвала – повышение химической и диффузионной активности твердого тела в момент фазовых и структурных превращений.

ГЛАВА 1. ПРЕДМЕТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Исследование коллоидных систем играло и играет огромную роль в развитии химических знаний. Учение о растворе явилось одной из основ современной химической науки. Молекулярные и ионные растворы гораздо реже встречаются в природе и в технике, чем коллоидные растворы. Поэтому нахождение коллоидно-химических закономерностей является естественным путем познания физико-химических процессов, происходящих в окружающем нас мире [1–3].

Велико значение коллоидной химии для биологии. Мышечные и нервные клетки, клеточные мембраны, волокна, гены, вирусы, протоплазма, кровь – все это коллоидные образования.

Чрезвычайно большую роль играет коллоидная химия в развитии учения о почве. Работами академика Гедройца и его школы установлена связь между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием. Показано решающее значение коллоидно-химических факторов в процессах образования почв, их засоления, орошения, обработки, внесения удобрений.

В геологии и геофизике методы исследования грунтов и минералов, разведки полезных ископаемых, все теории строения геологических структур и их генезиса тесно связаны с коллоидно-химическими процессами. Коллоидно-химический процесс фильтрования гидротермальных вод через горные породы, порождая изменения их концентрации и кислотности, является одной из причин возникновения рудных месторождений.

Существует целый ряд производств, непосредственно связанных с коллоидной химией: строительство, цементная промышленность, металлургическая и другие отрасли промышленности.

Особенно большое значение приобретает коллоидная химия для решения важнейших «проблем века» – защиты окружающей среды от загрязнений и получения питьевой воды.

Таким образом, уменьшение размеров частиц при переходе от сумм микронных (меньше 1 мкм) к коллоидным (наночастицам) (меньше 100 нм) резко изменяют их свойства: повышается изобарно-изотермический потенциал, смещается стандартный электрохимический потенциал в область отрицательных значений, резко повышается реакционная способность. Происходят структурные изменения при взаимодействии структурных единиц поверхности и объема коллоидной частицы. В то же время возникла проблема с биологической активностью коллоидных систем металлов в связи с их высокой способностью к проницаемости. В ряде европейских стран в пределах населенных пунктов запрещены работы с коллоидными металлами.

1.1. История развития коллоидной химии

Основоположителем развития коллоидной химии считают Грэма. Тем не менее многие идеи, послужившие основой для развития новых направлений, влившихся позднее в русло коллоидной химии, были высказаны ранее – в конце XVIII – начале XIX вв.

Ломоносов выдвинул мысль о физико-химических процессах, лежащих в основе генезиса минералов: «Рождение камней есть отверждение загустелых соков». Он отличал образование осадков в результате свертывания без испарения от обычного выделения твердой фазы при выпаривании. Изучая твердые коллоидные растворы, Ломоносов разработал ряд методов их получения и основал новую отрасль русской промышленности – производство цветных стекол.

Явление адсорбции из растворов (поглощения растворенного вещества на границе раздела фаз) было открыто в 1792 г. Ловицем. Применяя костный уголь, он не только разработал методы очистки жидкостей от примесей, но и основал в России первые в мире предприятия по рафинированию сахара и очистке спирта от сивушных масел.

Профессор Московского университета Рейсе, изучая электролиз воды, открыл в 1808 г. электрокинетические явления, связанные с прохождением тока через дисперсные системы. Исследование этих явлений стало во второй половине XIX в. содержанием одного из важнейших разделов коллоидной химии.

Берцелиус в 30-х гг. XIX в. установил важнейшие особенности (например, неустойчивость, оптические свойства) коллоидных растворов по сравнению с обычными.

Еще более четко особенности «псевдорастворов» (т. е. коллоидных растворов) были сформулированы в трудах французского и итальянского химиков Бодримона и Сельми. В этих работах было установлено, что процессы осаждения «псевдорастворов» протекают без заметной химической реакции и не сопровождаются изменением температуры и объема, в отличие от химического осаждения. В это же время Фарадей разработал методы получения золь металлов (например, Au, Ag) и показал, что коллоидные частицы имеют сферическую форму и состоят из чистых металлов.

Таким образом, ко второй половине XIX в. сложился ряд представлений о жидких коллоидных растворах и других дисперсных системах. Обобщение в 60-х гг. XIX в. этих взглядов, формулировка основных коллоидно-химических идей и введение термина и понятия «коллоиды» принадлежит Грэму. Изучая физико-химические свойства растворов, в частности диффузию, он обнаружил, что вещества, не кристаллизую-

щиеся из раствора, а образующие студневидные аморфные осадки (Al_2O_3 , белки, гуммиарабик, клей) обладают весьма малой скоростью диффузии по сравнению с кристаллизующимися веществами (NaCl , сахара и др.). Они не проходят через тонкие поры, например пергаментные мембраны, т. е. не диализируют, по терминологии Грэма. Основываясь на этом свойстве, Грэм разработал метод очистки коллоидов от растворенных молекулярных веществ, названный им диализатором. После того, как был найден способ получения чистых объектов исследования, началось бурное развитие коллоидной химии.

Различия, обнаруженные для диффузии и диализа, позволили Грэму разделить все вещества на кристаллоиды и коллоиды. Его современник, русский ученый Борщов, исследуя скорость диффузии, установил зависимость ее от размеров коллоидных частиц и отсутствие заметного влияния на нее их химической природы. В отличие от представления о коллоидах как об особом классе химических веществ, Борщов (1869 г.) приходит к выводу о микрокристаллическом строении коллоидных частиц. Такой же вывод делает в своих дальнейших работах и Грэм, отмечая, кроме того, специфику полимерных систем, по сравнению с суспензиями.

Одновременно с рождением химии дисперсных систем появляются и теоретические основы химии явлений на поверхности, основы которых были заложены трудами Гиббса.

К середине нашего века в результате слияния этих источников на основе ряда фундаментальных обобщений образовалась единая отрасль знания – физико-химия дисперсных систем и явлений на поверхности, называемая сокращенно **коллоидной химией**.

В настоящее время коллоидная химия представлена крупнейшими направлениями, получившими мировое признание.

Одно из современных направлений, вызывающее большой интерес, является исследование веществ в наносостоянии и нанотехнологии их переработки. Эта область науки изучает объекты, которые имеют размер частиц менее 100 нм в результате получают вещества с принципиально новыми свойствами. Первым ученым, использовавшим измерения в нанометрах, принято считать Альберта Эйнштейна, который в 1905 году теоретически доказал, что размер молекулы сахара равен одному нанометру (10^{-9}м), но эти исследования не имеют отношения к нанообъектам. Основные достижения этих ведущих школ будут рассмотрены далее.

1.2. Классификация дисперсных систем

Коллоидная химия – это наука о явлениях на поверхности частиц и физико-химических свойствах таких дисперсных систем.

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы один из компонентов вещества находится в измельченном состоянии.

ДС имеет два характерных признака: гетерогенность и дисперсность. Гетерогенность означает, что система состоит как минимум из двух фаз.

Особенность ДС состоит в их дисперсности – одна из фаз обязательно должна быть измельченной, ее называют дисперсной фазой (ДФ). Сплошная среда, в которой раздроблена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой (ДС) [1].

Классификация

1) По агрегатному состоянию фаз ДС:

Таблица 1.1

Классификация по агрегатному состоянию фаз коллоидной системы

ДФ	ДС	Обозначение	Название системы	Примеры
газ	газ	г/г	Аэрозоли	Атмосфера Земли
жидкая	газ	ж/г		Туманы, слоистые облака
твердая	газ	т/г		Дымы, космическая пыль, порошки
газ	жидкая	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Газированная вода, мыльная пена, лечебный кислородный коктейль, пивная пена
жидкая	жидкая	ж/ж	эмульсии	Молоко, масло сливочное, маргарин, смазки, сырая нефть
твердая	жидкая	т/ж	золи, суспензии	Лиофобные коллоидные растворы, суспензии, пасты, краска, золи металлов в воде, бактерии
газ	твердая	г/т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, твердые пены, пенопласт, активированный уголь, пенобетон, хлеб, пористые тела в газе
жидкая	твердая	ж/т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты и некоторые минералы (опал, жемчуг)
твердая	твердая	т/т	тв. золи	Сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни

2) По размеру частиц ДФ или дисперсности:

- взвеси (грубодисперстные системы) – размер частиц $>10^{-3}$ см. Взвеси – очень непрочные, гетерогенные системы.
- микрогетерогенные системы – размер частиц $10^{-3} \dots 10^{-5}$ см.
- коллоидные растворы – размер частиц $10^{-5} \dots 10^{-7}$ см.
- молекулярно и ионно-дисперсные (истинные растворы), размер частиц $< 10^{-7}$ см.

3) По форме и геометрии частицы делятся на: шары, кубики, нити, пластины.

4) По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазой.

Согласно этой классификации ДС подразделяют на:

- свободно-дисперсные (бесструктурные);
- связнодисперсные (структурированные).

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны независимо передвигаться в дисперсионной среде. Например, в эмульсиях, суспензиях.

В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Частицы, образующие структуру, не способны к взаимному перемещению и могут совершать только колебательные движения. Например, студни, волокна, пены, биомембраны, костная ткань, капиллярная система.

1.3. Суспензии

Суспензии или взвеси порошков в жидкости называются микрогетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсная фаза представлена твердыми частицами с размерами $10^{-6} \dots 10^{-4}$ м.

Суспензии отличаются от коллоидных растворов (золей) значительно большими размерами частиц дисперсной фазы, и этим обусловлена разница в их свойствах. Относительно крупные частицы дисперсной фазы в суспензиях практически не подвержены броуновскому движению, и поэтому они не проявляют способность к диффузии, а также не способствуют явлению осмоса в системе.

Суспензии отражают видимый свет: при прямом освещении они мутны, в то время как коллоидные растворы при прямом освещении прозрачны.

Суспензии являются седиментационно неустойчивыми системами вследствие относительно крупных размеров частиц, которые оседают

или всплывают в зависимости от соотношения плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. В то же время удельная поверхность раздела фаз, а значит, и свободная энергия поверхности в суспензиях существенно меньше, чем в золях (при одинаковой массовой концентрации дисперсной фазы в обеих системах).

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать слипанию их между собой и тем самым сохранять свои размеры. У суспензий обеспечивается, как и у коллоидных растворов агрегативная устойчивость обеспечивается, расклинивающим давлением в тонких слоях жидкости между частицами.

В лиофильных суспензиях из-за наличия сродства дисперсной фазы к дисперсионной среде на поверхности частиц образуются сольватные оболочки, препятствующие их слипанию, поэтому нет надобности вводить стабилизатор. Примером таких систем может служить суспензия целлюлозных волокон или зерен крахмала в воде.

В лиофобных суспензиях необходимо присутствие стабилизатора, роль которого могут играть ионы электролитов в малых концентрациях, а также поверхностно-активных веществ (ПАВ) или высокомолекулярных соединений (ВМС), которые, адсорбируясь на твердых частицах, лиофилизируют (смачивают) поверхность раздела фаз и поэтому оказывают стабилизирующий эффект.

1.4. Эмульсии

Эмульсиями называются микрогетерогенные системы из несмешивающихся жидкостей, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости размерами $10^{-6} \dots 10^{-4}$ м (дисперсная фаза), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды).

Условие образования дисперсной системы – практически полная или частичная нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Поэтому вещества, образующие различные фазы, должны сильно различаться по своей полярности.

Примерами эмульсий, распространенных в природе и используемых в практике, могут служить: молоко, сливочное масло, млечный сок растений, латексы, лимфа, природная нефть, магма. К эмульсиям относятся также: битумы, консистентные смазки, отработанные масла, окрасочные эмульсии, кремы, мази, эмульсии, применяемые в парфюмерии, распыляемые смеси для борьбы с вредителями растений, лекарственные составы и т. д.

1.4.1. Классификация эмульсий

I. Эмульсии различают по полярности фаз:

- 1) прямые или (М/В) – дисперсная фаза масло (неполярная или малополярная жидкость, например: бензол, хлороформ, керосин, растительные, минеральные масла и т. п.), а дисперсионная среда вода.
- 2) обратные (В/М) – дисперсная фаза вода, дисперсионная среда масло.

II. Эмульсии делятся по концентрации дисперсной фазы:

- 1) разбавленные – концентрация ДФ не превышает 0,1 %, существуют без стабилизатора, устойчивы;
- 2) концентрированные – концентрация ДФ < 74 %;
- 3) высококонцентрированные эмульсии, по структуре близкие к пенам – концентрация ДФ > 74 %.

Концентрированные и высококонцентрированные эмульсии не могут быть устойчивы без стабилизатора – эмульгатора.

Получают эмульсии главным образом путем механического диспергирования (встряхиванием, энергичным перемешиванием, воздействием ультразвука), а также выдавливания вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Наряду с диспергированием применяют также конденсационные методы замены растворителя и взаимной конденсации паров.

Агрегативная устойчивость эмульсий обеспечивается присутствием эмульгатора. Понижение агрегативной устойчивости эмульсии приводит к самопроизвольному слиянию капелек дисперсной фазы – *коалесценции*. Коалесценция, в свою очередь, может привести к разделению эмульсии на два жидких слоя. В разбавленных эмульсиях, стабилизированных ионогенными ПАВ, коалесценция может быть связана прежде всего с избытком межфазной свободной энергии.

Стабилизирующее действие эмульгатора заключается не только в снижении коалесценции на межфазной границе, сколько в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии. Это общее положение хорошо подтверждается при рассмотрении действия так называемых твердых эмульгаторов, тонкоизмельченных порошков, например глины, мела, сажы и др. В результате адгезионного взаимодействия частицы порошка собираются на межфазной границе, образуя прочную пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции.

Различают эмульгаторы: гидрофильные и гидрофобные.

Подбор эмульгатора проводят в соответствии с *правилом*: эмульгатор должен быть родственен дисперсионной среде, т. е. дисперсионная среда – это та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет

эмульгатор. Если изменить тип эмульгатора, то можно изменить тип эмульсий (обращение фаз эмульсий). Например, если прибавить к прямой эмульсии, стабилизированной стеаратом натрия, раствор CaCl_2 и сильно встряхнуть, можно получить обратную эмульсию. Причина обращения – изменение природы эмульгатора в результате реакции ионного обмена. Образующийся стеарат кальция нерастворим в воде, слабо гидратирован и не образует защитного барьера в водной фазе.

1.4.2. Высококонцентрированные эмульсии, пены и свободные пленки

Высококонцентрированные эмульсии и пены имеют объем дисперсной фазы, который превышает объем, доступный для свободной плотной упаковки сферических частиц (74 %). Условию минимума площади поверхности и энергии поверхности при предельно стесненном объеме отвечает монодисперсная полиэдрическая структура, подобная пчелиным сотам, где частицы разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсионной среды. Устойчивость таких прослоек толщиной порядка десятков нм обусловлена двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми заключена дисперсионная среда.

Ориентированное расположение молекул ПАВ и связанных с ними сольватных оболочек сообщает твердообразные свойства системе прослоек, образующих квазикристаллический каркас, несущий ячейки, заполненные жидкостью (эмульсии) или газом (пена).

Минимальная толщина прослоек в концентрированных эмульсиях составляет около 10 нм. При дальнейшем утончении пленки разрываются, и система разрушается в процессе коалесценции.

Пены – аналогичны высококонцентрированным эмульсиям как по структуре, так и по многим свойствам, в то же время принципиально лиофобны. Объем газообразной дисперсной фазы (обычно воздух) значительно превышает объем дисперсионной среды.

Для получения пен применяют как диспергационные (встряхивание, интенсивное перемешивание, продавливание газа в жидкость через пористые фильтры), так и конденсационные методы (выделение новой фазы газа при кипении или пересыщении); примером последнего может служить реакция, применяемая при изготовлении пенобетона.

Основными характеристиками пены являются кинетическая устойчивость, дисперсность.

Пленки – выделяют два основных типа – толстые пленки, внутри которых имеется слой жидкости, обладающей свойствами объемной жидкой фазы, и тонкие, образованные только поверхностными слоями. Дисперсионная среда в тонких пленках представляет собой совокуп-

ность молекул ПАВ, продуктов их диссоциации и связанных с ними сольватных оболочек.

Пленки утончаются самопроизвольно, как это видно на примере мыльного пузыря, непрерывно изменяющего цвета интерференции, характерные для толстых пленок. При дальнейшем утончении пленка теряет способность интерферировать, поскольку толщина ее становится малой по сравнению с длинами волн видимой части спектра. Такие пленки, почти невидимые, называют «черными»: толщина их от 4 до 10 нм. При дальнейшем утончении пленка разрывается. В определенных условиях могут быть получены устойчивые толстые или тонкие пленки с неизменной во времени равновесной толщиной. Исследование причин и условий устойчивости весьма важно в практическом отношении, поскольку основной интерес представляют устойчивые пены и пленки.

Стабилизировать пленки можно глюкозидами (сапонин), таннидами, красителями и особенно высокомолекулярными соединениями (например, белковыми веществами), что ведет к образованию высоковязких и прочных пространственных структур в поверхностном слое, сильно замедляющих утончение и разрыв пленки. Стабилизаторы этого типа называются, по предложению Ребиндера, сильными пенообразователями.

Применение в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ приводит к полному отверждению пены, таким способом получают пенопласты, пенобетоны, пенорезины. Отвердевшие пены широко используют в качестве строительных материалов, обладающих высокими прочностными (отсутствие трещин), тепло- и звукоизоляционными свойствами.

Многие ПАВ, например синтетические мыла (соли алкилсерных кислот, алкиламмониевых оснований), могут в определенных условиях обеспечивать устойчивость свободных пленок.

Состояние устойчивости свободных пленок и пен, способы его достижения могут быть предсказаны на основе термодинамических представлений.

1.5. Аэрозоли, дымы

Аэрозолями называются дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсная фаза представлена твердыми или жидкими частицами с размерами $10^{-7} \dots 10^{-4}$ м.

Аэрозоли подразделяют на следующие классы: туманы (Ж/Г); пыль – диспергационные аэрозоли (Т/Г); дым – конденсационные аэрозоли (Т/Г). Существуют также системы смешанного типа, например аэрозоли в атмосфере промышленных городов, где на частицах сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива конденсируется влага. Для таких си-

стем, являющихся одновременно дымом, туманом и пылью, предложено название «смог».

Аэрозоли, как и другие виды дисперсных систем, могут быть получены методами диспергации и конденсации. Соответственно, различают диспергационные и конденсационные аэрозоли.

Конденсационный способ образования аэрозольных частиц может осуществляться двумя путями: гомогенной или гетерогенной конденсацией.

В основе гомогенной конденсации лежит образование твердых или жидких частиц из одинаковых молекул. В процессе теплового движения за счет межмолекулярных сил из нескольких молекул могут образоваться ассоциаты, называемые кластерами. Время жизни малых кластеров очень мало. Вероятность их распада обычно больше, чем вероятность роста. Такие кластеры принято называть «мерцающими». Понижение температуры создает условия для увеличения размера кластеров. С увеличением размера кластеров растет и их стабильность, поскольку суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия внутри кластера при этом становится больше.

Если размер кластера превысит критический, то кластер становится стабильным образованием, характеризующимся определенным фазовым состоянием, т. е. жидкой или твердой аэрозольной частицей.

Кластеры могут возникать и существовать не только в газообразной среде, но и в жидкостях и в твердых телах, а также на поверхности. Кластерное состояние вещества по физико-химическим параметрам отличается как от газообразного состояния, так и от конденсированного. Его можно рассматривать как переходную стадию при гомогенной конденсации с образованием аэрозолей в виде облаков и туманов.

В основе гетерогенной конденсации аэрозольных частиц лежит межмолекулярное взаимодействие молекул газа или жидкости с поверхностью уже существующих твердых или жидких микрочастиц. Такая микрочастица играет роль ядра, на поверхности которого адсорбируются молекулы газа (пара). В результате гетерогенной конденсации обычно образуются аэрозольные частицы, более сложные по химическому составу, чем при гомогенной конденсации. Примером может служить образование токсического смога из молекул SO_2 , паров воды (тумана) и мельчайших твердых частиц несгоревшего углерода или оксидов металлов (дыма).

Диспергационные методы получения аэрозолей связаны с измельчением твердых тел или распылением жидкостей. В природных условиях диспергационные аэрозоли образуются в результате вулканической деятельности. Среди искусственных методов наиболее распространен способ пневмораспыления жидкостей, при котором жидкость под не-

большим давлением продавливаются через отверстия малого диаметра, например на выходе из пульверизатора. При этом образуются мельчайшие частицы жидкости, взвешенные в газообразной среде. Если распылять суспензии или растворы и одновременно подвергать их сушке, то получаются твердые аэрозольные частицы. Такой способ широко используется в промышленности, например для получения молочного порошка, растворимого кофе, стирального порошка и др.

Свойства аэрозолей в большой степени определяются свойствами газообразной дисперсионной среды.

По оптическим свойствам аэрозоли похожи на растворы коллоидов. Для них характерно светорассеяние при преломлении света: они дают конус Тиндаля.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей имеют ряд особенностей, которые также связаны с сильно разреженной газовой фазой, представляющей дисперсионную среду. Для них характерны явления термофореза, фотофореза, термопреципитации.

Термофорезом называется движение частиц аэрозоля в направлении от теплового источника.

Фотофорезом называется направленное движение аэрозольных частиц под действием светового излучения.

Термофорез и фотофорез имеют большое значение в процессе движения атмосферных аэрозолей, например при образовании облаков, токсического и фотохимического смога.

Термопреципитацией называется осаждение аэрозольных частиц на холодных поверхностях вследствие потери ими кинетической энергии при соприкосновении с такими поверхностями.

Осаждение пыли на стенах и потолке вблизи печей, радиаторов отопления, электронагревателей объясняется явлением термопреципитационных и других процессов.

Аэрозоли – системы нестабильные. Частицы не только могут осаждаться под действием сил гравитации, но и способны к коагуляции. Как и в коллоидных растворах, в аэрозолях различают два вида устойчивости: *седиментационную* и *агрегативную*. Седиментационная устойчивость, несмотря на относительно крупные размеры аэрозольных частиц, обеспечивается высокой интенсивностью броуновского движения этих частиц в газовой среде. Вместе с тем агрегативная устойчивость аэрозолей гораздо меньше, чем коллоидных растворов, что связано с отсутствием сольватных оболочек на поверхности аэрозольных частиц, которые могли бы создавать расклинивающее давление между частицами при их сближении. Поэтому столкновение частиц, как правило, приводит к их слипанию – коагуляции.

Скорость коагуляции зависит от заряда аэрозольных частиц. При разноименных электрических зарядах она резко возрастает, в то время как одноименные заряды препятствуют коагуляции. Сильное электрическое поле способствует коагуляции незаряженных аэрозольных частиц, так как под действием поля частицы поляризуются, в результате чего увеличивается вероятность их столкновения и слипания.

1.6. Аэрогели

Аэрогели – класс материалов, представляющий собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной.



Аэрогель – это легкий высокопористый материал, обладающий рядом исключительных и необычных физических и химических свойств, которые привлекают внимание исследователей, работающих в различных областях науки и техники.

1.6.1. Классификация аэрогелей

1. Кварцевые аэрогели: плотность $1,9 \text{ кг/м}^3$ (в 500 раз меньше плотности воды), пропускают солнечный свет, сильно поглощают тепловое излучение, имеют низкую теплопроводность ($0,003 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), температура плавления 1200°C .

2. «Халькогели» получают, заменив в составе классических аэрогелей кислород серой или селеном, что позволяет пористой структуре аэрогеля более предпочтительно связываться с токсичными металлами, в том числе и ртутью.

3. Углеродные аэрогели: электропроводны, их используют в качестве электродов в конденсаторах, они обладают большой площадью внутренней поверхности (до $800 \text{ м}^2/\text{грамм}$); за счет этого углеродные аэрогели нашли применение в производстве суперконденсаторов ёмкостью в тысячи фарад. Отражают всего $0,3\%$ излучения в диапазоне длин волн от $0,25$ до $14,3 \text{ мкм}$, что делает их эффективными поглотителями.

4. Кремнезёмные аэрогели из оксида алюминия с добавками оксидов других металлов используют в качестве катализаторов.

5. Нанопорошки, стабилизированные в воздухе, представляют собой аэрогели: дисперсная фаза – воздух, а дисперсионной средой являются твердые частицы.

1.6.2. Способы получения аэрогеля

Аэрогели получают путем извлечения жидкой фазы геля с использованием закритической сушки, то есть высушивания при температуре и давлении, превышающих критические параметры для данного вещества. Таким образом, удаётся медленно отвести жидкость, не нарушая при этом матричную структуру твёрдой фазы без коллапса капилляров, как это происходит в случае обычного испарения.

Обычно аэрогели получают, осушая суперкритическим углекислым газом гели оксида кремния или оксида алюминия. В процессе осушки происходит замещение всех молекул растворителя на молекулы CO_2 , который впоследствии медленно замещается азотом и кислородом воздуха, в то же время структура геля при этом не повреждается.

Для получения нанопорошков используют физические и химические методы, которые в настоящее время достаточно хорошо изучены.

1.6.3. Структура, свойства и применение

Аэрогели относятся к классу материалов, в которых полости занимают не менее 50 % объема. Как правило, этот процент достигает 90-99%, а плотность составляет от 1 до 150 кг/м³. Структуру аэрогеля образуют сферические кластеры из кварца диаметром примерно 0,004 мкм, формирующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом. Размеры пор в десять и более раз превышают размеры кластеров, что и позволяет получать очень легкий материал. По структуре аэрогели представляют собой древовидную сеть из объединенных в кластеры размером 2...5 нм и пор размерами до 100 нм.

Аэрогели напоминают легкую, но твердую пену. При сильной нагрузке аэрогель трескается, но в целом это весьма прочный материал – образец аэрогеля может выдержать нагрузку в 2000 раз больше собственного веса. Аэрогели, в особенности кварцевые – хорошие теплоизоляторы. Они также очень гигроскопичны. По внешнему виду аэрогели полупрозрачны, плотность достигает всего 0,3...0,03 г/см³, эффективно поглощают солнечный свет, показатели преломления – от 1,006 до 1,1, длина поглощения при $\lambda = 400$ нм более 400 см. Аэрогели абсорбируют токсичные тяжёлые металлы, например, халькогель сорбирует 99,9 % ртути из раствора и всего лишь 40 % цинка.

Аэрогель с показателем преломления 1,1 успешно используют для диагностики сгруппированного пучка электронов. Достоинством аэрогеля при этом были его высокая стойкость к радиации и тепловой нагрузке.

Черенковское излучение выходит из радиатора в виде колец, по радиусу которых можно измерять скорость частиц. Определенной поме-

хой для этого является значительное рэлеевское рассеяние света в аэрогеле из-за его высокой пористости. Однако несмотря на это, наблюдение таких колец от аэрогеля оказалось возможным, что впервые было продемонстрировано В.П. Зреловым и Я. Ружичкой совместно с А.И. Воробьевым (ИЯИ, Новосибирск) [4].

Пористая структура аэрогеля приводит к образованию в нем излучения, которое испускается при переходе частицы из одной среды в другую с отличающимся показателем преломления. Кроме черенковских радиаторов, многообразны примеры использования аэрогелей и для других научных, а также прикладных целей. Вот некоторые из них.

Физика низких температур. Аэрогель оказался очень эффективным инструментом при исследовании свойств сверхтекучего гелия. Введение в поры аэрогеля сверхтекучего гелия привело к существенному изменению его свойств. Особый интерес к «загрязненной» таким образом сверхтекучей жидкости возник в связи с тем, что было неизвестно о существовании каких-либо веществ, которые бы в ней растворялись. Твердые частички аэрогеля, случайно разбросанные по всему объему жидкости, будучи чрезвычайно малыми, выполняют в ней роль псевдопримесей, концентрацию которых нетрудно изменять в широких пределах, для этого используют аэрогель с различной пористостью, вплоть до 99,5 процента. Это вызвало большой интерес к аэрогелю и появление фактически нового направления в исследованиях сверхтекучести. Немаловажным обстоятельством при этом является то, что имеется много общего в характере влияния примесей на свойства текучего гелия-3 и сверхпроводящих материалов.

Эксперименты с лазерами. При облучении мишени, состоящей из плотной и легкой среды (аэрогеля), мощным импульсным лазером возникает сильный терморadiационный удар, который приводит к смешиванию этих сред и другим явлениям в месте их соприкосновения. Изучение такого эффекта важно в том числе и для объяснения явлений, возникающих при взрыве сверхновых звезд.

Акустика. Среди твердых материалов высокопористый аэрогель обладает минимальным акустическим импедансом, который может задаваться путем изменения плотности аэрогеля. При использовании аэрогеля в качестве согласующего интерфейса между твердотельным генератором звука и воздухом, импедансы которых сильно различаются, выход звука возрастал в сотни раз.

Микроэлектроника. Аэрогели обладают самыми низкими диэлектрическими константами, и использование их, например, в качестве изоляционных слоев в многослойных печатных платах, позволяет значительно повысить быстродействие электроники.

Гели используют для повышения светоотдачи за счет создания градиентной линзы.

Захватывающая среда. Аэрогель используется для регистрации космической пыли и мелких высокоскоростных частиц разного рода происхождения. При соударении с плотным твердым веществом такие частицы сплавляются или даже испаряются, аэрогель обеспечивает достаточно плавное снижение скорости частиц, а также, будучи прозрачным материалом, дает возможность наблюдать их треки.

Ведутся работы (в США) по обнаружению с помощью аэрогеля вредоносных микроорганизмов в воздухе. Введенные в поры аэрогеля бактерии определенного вида теряют там свою подвижность. При взаимодействии с ними микроорганизмов, содержащихся в потоке воздуха, образуется сцинтиллирующее вещество, свет из которого регистрируется фотодетектором.

Благодаря большой суммарной площади пор аэрогеля возможно изготовлять на его основе высокоэффективные фильтры различного назначения.

Теплоизоляция. Аэрогель привлекателен тем, что обладает очень низкой теплопроводностью и сильно поглощает инфракрасное излучение.

Нанопорошки также отличаются низкой насыпной плотностью, например, нанопорошок алюминия имеет насыпную плотность $0,1 \text{ г/см}^3$ при плотности металла в массивном состоянии $2,7 \text{ г/см}^3$.

1.7. Термодинамическое состояние веществ в виде коллоидов

Объекты коллоидной химии можно охарактеризовать определенным видом энергии, исходя из основных признаков. Гетерогенность количественно определяется поверхностным натяжением – величиной, характеризующий энергию единицы поверхности и являющейся фактором интенсивности. Поверхностное натяжение – это степень гетерогенности, резкость перехода от одной фазы к другой, различие между соприкасающимися фазами. Чем сильнее выражена гетерогенность и чем более резко различаются по природе сопряженные фазы, тем больше поверхностное натяжение. Вторым признаком – дисперсность – определяется площадью поверхности (фактор емкости). Произведение поверхностного натяжения σ на площадь поверхности S дает энергию поверхности:

$$G_s = \sigma \cdot S, \quad (1)$$

где σ – удельная энергия поверхности, которая характеризует энергию межфазного взаимодействия единицы площади поверхности раздела фаз, кДж/м^2 (*поверхностное натяжение*); S – площадь поверхности раздела фаз, м^2 .

Свободной энергией поверхности называется термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

Свободная энергия поверхности при постоянном давлении совпадает с термодинамической функцией – энергией Гиббса, характеризующей состояние поверхности раздела фаз в гетерогенных системах. В соответствии со вторым законом термодинамики все самопроизвольные процессы происходят в направлении, приводящем к уменьшению энергии Гиббса, поэтому и все поверхностные явления протекают самопроизвольно только с уменьшением свободной энергии поверхности.

Поскольку свободная энергия поверхности зависит от двух параметров – σ и S , то все поверхностные явления совершаются самопроизвольно, если при этом или снижается удельная энергия поверхности, или уменьшается площадь поверхности раздела фаз, или уменьшение происходит этих двух параметров

$$Gs = \sigma \cdot S < 0.$$

К поверхностным явлениям, связанным с уменьшением поверхности ($S < 0$), можно отнести:

- стремление капель жидкости или пузырьков газа принять сферическую форму (сферические частицы имеют самую маленькую площадь удельной поверхности);
- слипание твердых частиц дисперсной фазы (коагуляция);
- слипание капель в эмульсиях или пузырьков газа в пенах (коалесценция);
- рост кристаллов.

Если площадь межфазной поверхности остается постоянной, условие $Gs = \sigma \cdot S < 0$ может выполняться за счет уменьшения поверхностного натяжения ($\sigma < 0$), которое может быть обусловлено процессом *сорбции* и ее последствиями: *смачиванием, когезией, адгезией, и др.*

Смачивание – это поверхностные явления, заключающиеся во взаимодействии жидкости с твердым или другим телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздухом).

Когезия – это притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы, она обусловлена межмолекулярным и межатомным взаимодействием различной природы. Когезия отражает межмолекулярные взаимодействия внутри гомогенной фазы (прочность на разрыв), поэтому когезия определяет существование веществ в конденсированном (твердом и жидком) состоянии. Такие состояния характеризуются высокой когезией. Газообразные вещества обладают малой когезией.

Адгезия (прилипание, склеивание) – это взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы. Работа, затраченная на преодоление сил сцепления между молекулами двух различных жидкостей и приводящая к появлению 1 см^2 (1 м^2) поверхности с воздухом каждой из них, называется работой адгезии. Работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение. Межфазное натяжение станет равным нулю, когда исчезнет межфазная поверхность, что происходит при полном растворении фаз.

Электростатическое взаимодействие между различными по диаметру частицами способствует первичному взаимодействию между ними с последующим спеканием за счет химического и диффузионного взаимодействия.

Процессы смачивания, когезии и адгезии всегда сопровождаются уменьшением энтальпии системы, т. е. проходят экзотермические процессы межмолекулярного взаимодействия.

1.7.1. Геометрические параметры поверхности

Межфазные поверхности могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Именно эти фазы определяют форму и строение поверхностного слоя – переходной области от одной фазы к другой. Свойства поверхностного слоя непосредственно связаны с объемной структурой жидких и твердых фаз. Особый интерес представляют твердые тела, нанопорошки, поэтому в дальнейшем рассмотрим образование энергонасыщенных структур на твердой поверхности.

Поверхность твердого тела в отличие от поверхности жидкости в течение долгого времени может оставаться такой же, какой она была в момент образования. Вместе с тем многие твердые тела обладают пластическими свойствами и при определенных условиях могут течь. Таким образом, они могут характеризоваться так же, как и жидкости, объемной и поверхностной подвижностью. Время жизни молекул и атомов на поверхности твердых тел очень сильно различаются для легкоплавких и тугоплавких веществ. Для тугоплавкого вольфрама при комнатной температуре время жизни атомов на поверхности составляет до 10^{32} с. Неподвижность атомов и молекул в тугоплавких телах, хотя они и колеблются около положения равновесия, обуславливает неизменность формы их поверхности во времени. Поверхность твердого тела редко бывает эквипотенциальной. Очевидно, что межфазную поверхность твердое тело – жидкость определяет профиль поверхности твердого тела. Поверхностный слой на межфазных границах имеет одну часть в твердой фазе, другую – в жидкой.

Уравнением (1) поверхностная энергия была представлена в виде произведения поверхностного натяжения на площадь поверхности, т. е. соответственно фактора интенсивности на фактор емкости.

Дисперсные системы с одинаковыми по размеру частицами дисперсной фазы называются *монодисперсными*, а с неодинаковыми по размеру частицами – *полидисперсными*. Реальные системы, как правило, полидисперсны.

При дроблении и измельчении тел увеличивается их площадь удельной поверхности, которая может достигать значительных величин.

Размеры молекул обычно составляют доли нанометра; размеры частиц гетерогенных дисперсных систем могут достигать единиц нанометра и более. Таким образом, площадь удельной поверхности может иметь значения, достигающие тысяч квадратных метров на кубический сантиметр (или грамм) дисперсной фазы.

1.7.2. Поверхностное натяжение

Фактором интенсивности энергии поверхности является поверхностное натяжение, обусловленное некомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности. Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики. Запишем его для гетерогенной системы относительно изменения внутренней энергии U :

$$dU = TdS - pdV + \sigma dS + \sum_i \mu dn_i + \varphi dg.$$

При постоянных S , V , n_i и g имеем:

$$\sigma = \left(\frac{dU}{dS} \right)_{S, V, n_i, g},$$

т. е. поверхностное натяжение есть частная производная от внутренней энергии по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, числе молей компонентов и заряде.

Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, а именно энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца F и энтальпии H , тогда при соответствующих постоянных параметрах получим:

$$\sigma = \left(\frac{dU}{dS} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{dH}{dS} \right)_{S, p, n_i} = \left(\frac{dF}{dS} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{T, p, n_i}$$

Таким образом, поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса или условия p и $T = \text{const}$ легко осуществимы

экспериментально. Поверхностное натяжение относится к характеристикам конденсированных систем, поэтому без больших погрешностей можно пользоваться и производной от энергии Гельмгольца (изменение объема от давления в конденсированных системах мало).

Обращает на себя внимание тот факт, что термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, только поверхностное натяжение характеризует межфазную поверхность, а химический потенциал – растворенное вещество. Обе величины – это частные производные от любого термодинамического потенциала, но в одном случае – по площади поверхности, в другом – по числу молей вещества.

Изменение энергии Гиббса поверхности можно представить через энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности G_s , т. е. $G = G_s$ или $dG = d_i(G_s)$, тогда

$$\sigma = dG / dS = G_s + S(dG_s / dS) \quad \sigma = dG/dS = G_s + S(dG_s/dS) \quad (2)$$

Термодинамические потенциалы единицы поверхности не изменяются с изменением площади поверхности для индивидуальных веществ ($\partial G_s / \partial S = 0$). Это значит, что поверхностное натяжение индивидуальных веществ является в то же время удельной энергией Гиббса поверхности (энергией Гиббса, приходящейся на единицу площади поверхности). Для растворов удельная энергия Гиббса поверхности зависит от удельной поверхности ($\partial G_s / \partial S \neq 0$), в зависимости от последней изменяется состав поверхностного слоя, и поэтому в соответствии с уравнением (2) она не может быть равной поверхностному натяжению.

Поскольку поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, единицами его являются:

$$\begin{aligned} \text{в СИ } \text{Дж/м}^2 &= \text{Н} \cdot \text{м/м}^2 = \text{Н/м}, \\ \text{в системе СГС } \text{эрг/см}^2 &= \text{дин} \cdot \text{см/см}^2 = \text{дин/см}. \end{aligned}$$

Соотношение между единицами поверхностного натяжения в разных системах:

$$1 \text{ Дж/м}^2 = 1000 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ Н/м} = 1000 \text{ дин/см} = 1000 \text{ мДж/м}^2$$

Поверхностное натяжение, например, на границе жидкость – газ можно представить как работу, расходуемую на обратимый разрыв столбика этой жидкости с поперечным сечением в $1/2$ единицы площади, так как при разрыве образуется новая поверхность, равная единице площади. Его можно рассматривать как работу переноса молекул из объема тела на поверхность. Поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, поэтому оно ими и обусловлено. Чем сильнее межмолекулярные связи в данном теле, тем

больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. (На границе с газовой фазой можно пренебречь межфазовым взаимодействием.) Отсюда следует, что поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей. Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода. Для жидкостей наибольшим поверхностным натяжением обладает ртуть: $\sigma = 473,5 \text{ мДж/м}^2$.

Следует обратить внимание и на другой физический смысл поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение можно выразить силой, направленной тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящейся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность. Физическая сущность поверхностного натяжения в этом случае проявляется в том, что поверхностные молекулы, обладая избыточной (нескомпенсированной) энергией, стремятся уйти в глубь конденсированной фазы и тем самым сжимают поверхность. Тем не менее, такое представление о поверхностном натяжении применимо только к жидкостям, так как одновременно с образованием поверхности молекулы и атомы жидкости ориентируются в нем, уплотняются, переходя в равновесное состояние и вызывая тем самым тангенциальное натяжение поверхности.

В твердых телах переход поверхностных атомов и молекул в равновесное состояние вследствие их малой подвижности может продолжаться очень долго, чем и объясняется наличие у твердых тел поверхностного напряжения. В связи с этим для твердых тел правильнее говорить об удельной поверхностной энергии. В то же время, если предположить возможность достижения равновесия между поверхностным слоем и объемом, то и для твердых тел будет справедливо понятие поверхностного натяжения.

Наиболее общее и четкое по физическому смыслу представление о поверхностном натяжении как о работе образования единицы поверхности. У тел в твердом состоянии по сравнению с жидким силы межмолекулярного и межатомного взаимодействия больше на величину, определяемую энтальпией плавления (затвердевания). Соответственно они имеют и большее поверхностное натяжение или большую площадь удельной поверхности энергии, в это превышение может вносить вклад составляющая, обусловленная указанной выше неравновесностью при определении удельной энергии поверхности твердых тел. Обычно эта разница составляет 10...15 % от поверхностного натяжения жидкости (расплава). Такой же величиной характеризуется межфазовое натяжение на границе твердого тела с его расплавом. Известно, что для более тугоплавких веществ значения удельной поверхностной энергии выше. Это

также объясняется проявлением более прочных межатомных и межмолекулярных связей, преодолеваемых при образовании поверхности.

Измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей лежит в основе многих методов определения поверхностного натяжения тел. К группе методов, предназначенных для определения поверхностного натяжения жидкостей, относятся методы взвешивания (отрыва) капель, отрыва кольца, отрыва пластинки Вильгельми. Все они предполагают разрыв жидкости по определенному сечению. При расчете σ используется соотношение:

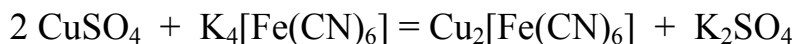
$$\Delta F = \sigma l \quad (3)$$

где ΔF — вес капли, или сила отрыва кольца, пластины от поверхности жидкости; l — периметр поверхности разрыва.

Определение площади удельной поверхности, энергии Гиббса и поверхностного натяжения твердых тел представляет значительно более трудную задачу, и методы измерения, как правило, менее точны, чем для жидкостей, прямые методы (например, расщепление) дают очень приближенные значения энергии поверхности. Возможен расчет σ на основе теории элементарной решетки, но он тоже не является точным.

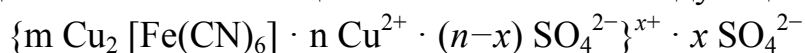
1.8. Структура коллоидных частиц

Частицы гидрозолей обычно имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения зольей, стабилизатора и других факторов. Рассмотрим строение коллоидных частиц гидрозоля гексацианоферрата(II) меди, полученного при химическом осаждении в реакции обмена между сульфатом меди (избыток) и гексацианоферратом (II) калия:



Агрегат, состоящий из множества молекул гексацианоферрата(II) меди, составляет основу коллоидной частицы $m \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где m — число структурных единиц, входящих в агрегат. На поверхности твердого тела, соприкасающегося с жидкостью, может возникнуть избыток заряда определенного знака вследствие формирования слоя потенциалобразующих ионов. Возникновение этого слоя происходит в результате избирательной адсорбции ионов дисперсионной среды, способных достраивать кристаллическую решетку. В соответствии с правилом Панета-Фаянса на поверхности агрегата избирательно адсорбируются ионы Cu^{2+} , которые сообщают ей положительный заряд и называются потенциалопределяющими (ПОИ). Заряженный агрегат составляет ядро коллоидной частицы $m \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n \text{Cu}^{2+}$, где n — число адсорбированных ионов.

Возникновение потенциалообразующего слоя влияет на ионы, находящиеся в жидкости. К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются ионы, знак которых противоположен знаку потенциалоопределяющего слоя, их называют противоионами (ПИ) (в данном случае, ионы SO_4^{2-}). Возникает двойной электрический слой (ДЭС). По современным представлениям о структуре ДЭС противоионы находятся в двух положениях: одна их часть образует адсорбционный слой (их число равно $n-x$), который формируется в результате электростатического взаимодействия с ионами потенциалообразующего слоя и специфической адсорбции. Другая часть противоионов (их число равно x) находится в диффузном слое. Они непрочны связаны с поверхностью и в результате теплового движения могут перемещаться в пределах диффузного слоя вглубь жидкости. Условно мицелла записывается следующим образом:



Мицелла золя является электронейтральной. Заряженную часть мицеллы, обозначенную фигурными скобками, называют гранулой или коллоидной частицей.

Возникновение зарядов на поверхности твердого тела приводит к тому, что на границе раздела фаз возникает электрический потенциал, называемый межфазным и обозначаемый через ϕ . Значение межфазного потенциала зависит от природы твердой фазы, а также от заряда и концентрации потенциалоопределяющих ионов, адсорбированных на твердой фазе. Потенциал на границе скольжения (граница между адсорбционным и диффузным слоем противоионов) называют электрокинетическим или дзета-потенциалом и обозначают через ζ . Значение дзета-потенциала определяется толщиной диффузного слоя противоионов; чем она меньше, тем меньше ζ -потенциал. Электрокинетический потенциал является важным фактором устойчивости коллоидных систем.

Наличие и знак заряда коллоидных частиц можно определить методом капиллярного анализа или наблюдая явление электрофореза.

Метод капиллярного анализа основан на том, что поверхность волокон фильтровальной бумаги при смачивании водой или водным раствором заряжается отрицательно. Поэтому если капля золя на фильтровальной бумаге образует окрашенное пятно небольшого диаметра – коллоидные частицы заряжены положительно, если пятно большого диаметра (расплывчатое) – коллоидные частицы заряжены отрицательно.

Электроосмос – явление движения жидкости относительно неподвижной твердой фазы под действием внешнего электрического поля.

При строительстве гидротехнических сооружений (дамб, плотин) его применяют для удаления избыточной влаги, путем намывки грунта.

Вода под действием электрического поля перемещается в скважину, откуда откачивается. Также электроосмос лежит в основе интенсификации добычи нефти, путем вытеснения из пластов водой. Это явление используют в медицине: «аппарат искусственная почка» создан по принципу электроосмоса.

Потенциал течения – явление возникновения потенциала при движении жидкости через пористую диафрагму под давлением. Потенциал течения возникает при протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы, в результате образуются естественные поля. Исследование этих полей, их аномалий, обусловленное залеганием проводящих рудных тел, широко используется геофизиками для разведки полезных ископаемых и природных вод.

Потенциал оседания – явление возникновения разности потенциалов между электродами под действием механического передвижения частиц дисперсной фазы и жидкости. Потенциал оседания является причиной грозовых разрядов в атмосфере.

С наличием потенциала течения и потенциала оседания приходится считаться в производствах, в которых осуществляется транспортирование жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз и т. д. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

Интенсивность всех электрокинетических явлений определяется значением дзета-потенциала. Экспериментальное определение скорости переноса в электрическом поле дисперсионной среды (электроосмос) или дисперсной фазы (электрофорез) позволяет определить значение дзета-потенциала.

1.9. Устойчивость коллоидных систем. Флокуляция. Коагуляция

Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во времени ее основных параметров: дисперсности и равновесного распределения дисперсной фазы в среде.

Проблема устойчивости – одна из самых важных и сложных в коллоидной химии, это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Несмотря на термодинамическую неустойчивость, многие лиофобные коллоидные системы оказываются устойчивыми кинетически, не изменяясь заметно в течение длительного времени (иногда десятилетиями).

Очевидно, что эти системы существуют в метостабильном состоянии, т. е. потенциальный барьер, препятствующий агрегации частиц, достаточно высок.

Различают два вида устойчивости коллоидно-дисперсных систем: седиментационную (или кинетическую) и агрегативную.

Седиментационная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием силы тяжести. Коллоидные системы являются седиментационно-устойчивыми, что объясняется малыми размерами частиц и их интенсивным броуновским движением.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать слипанию их между собой и тем самым сохранять свои размеры. Лиофобные золи агрегативно неустойчивы, что объясняется избытком свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз. Они могут разрушаться самопроизвольно или под влиянием внешних воздействий (изменение температуры, механическое воздействие, облучение, добавление посторонних веществ). Процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости называется коагуляцией. Внешне коагуляция проявляется в изменении цвета раствора, помутнении или выпадении осадка (седиментации). Таким образом, причиной коагуляции является потеря агрегативной устойчивости, а следствием коагуляции – уменьшение его седиментационной устойчивости.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов). Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови.

Не менее важной в практике является разрушение дисперсных систем: дымов, туманов, эмульсий, промышленных и сточных вод.

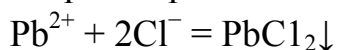
На практике коагуляция часто вызывается действием смеси электролитов. При этом существует три возможных варианта взаимодействия между электролитами: аддитивное действие, антагонизм и синергизм.

Аддитивность – это суммирование коагулирующего действия ионов, вызывающих коагуляцию.

Аддитивное действие проявляется в тех случаях, когда электролиты, содержащие коагулирующие ионы, не взаимодействуют химически между собой. Например, смесь солей KCl и $NaNO_3$ проявляет аддитивное действие по отношению к коллоидным растворам как с отрицательно, так и с положительно заряженными гранулами. В первом случае коагуляцию вызывают катионы K^+ и Na^+ , во втором – анионы Cl^- и NO_3^- .

Антагонизм – это ослабление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого.

Антагонизм действия наблюдается в тех случаях, когда в результате химической реакции между электролитами коагулирующие ионы связываются в нерастворимое соединение (выпадают в осадок) либо в прочный комплекс, который не обладает коагулирующей способностью. Например, коагулирующее действие катионов Pb^{2+} по отношению к отрицательно заряженным гранулам ослабляется в присутствии $NaCl$, так как протекает реакция, в результате которой уменьшается концентрация коагулирующих ионов Pb^{2+} в растворе из-за выпадения в осадок $PbCl_2$:



Синергизм – это усиление коагулирующего действия одного электролита в присутствии другого (свераддитивность).

Синергизм действия возможен, когда между электролитами происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуется многозарядный ион, обладающий очень высокой коагулирующей способностью. Например, коагулирующее действие $FeCl_3$ и $KSCN$ по отношению к положительно заряженным гранулам (коагулирующие ионы Cl^- и SCN^-) усиливается во много раз, так как происходит реакция, в результате которой образуются многозарядные анионы $[Fe(CNS)_6]^{3-}$, проявляющие высокую коагулирующую способность:



Используя электролиты в лабораторной и медико-санитарной практике, необходимо всегда учитывать возможность коагуляции в биологических средах. При введении различных лекарственных веществ в организм (в виде инъекций) следует предварительно убедиться в том, что эти вещества не являются синергистами, чтобы избежать возможной коагуляции. С другой стороны, при очистке промышленных вод вредным может оказаться антагонизм вводимых электролитов, препятствующий разрушению коллоидных загрязнений.

Гетерокоагуляция, взаимная коагуляция.

В природных водах, как и в промышленных сточных водах, коагуляция нередко происходит в результате смешивания дисперсных систем, содержащих разнородные частицы.

Гетерокоагуляцией называется коагуляция коллоидных растворов, содержащих разнородные частицы, отличающиеся по химической природе, знаку или величине заряда.

Частным случаем гетерокоагуляции является взаимная коагуляция – слипание разноименно заряженных гранул коллоидных растворов. При этом коагуляция происходит тем полнее, чем полнее нейтрализуются заряды гранул.

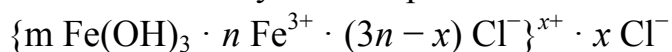
Гетерокоагуляция широко используется на практике в связи с проблемой очистки природных и промышленных вод. В воду, содержащую коллоидные примеси, добавляют соли алюминия или железа (III), которые являются хорошими коагулянтами. Эти соли в результате гидролиза дают малорастворимые гидроксиды $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$, образующие коллоидные растворы с положительно заряженными гранулами. В результате происходит коагуляция, сопровождающаяся образованием хлопьев из агрегированных разнородных мицелл, которые выпадают в осадок.

Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($c_{пк}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение или изменение его окраски. Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием $\gamma = 1/c_{пк}$.

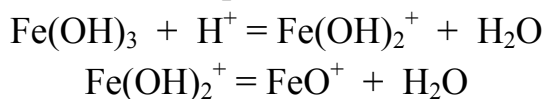
Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце – Гарди: коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие (γ) ионов тем сильнее, чем выше заряд и меньше радиус иона – коагулянта.

Процесс, обратный коагуляции, т. е. превращение осадка, образовавшегося в результате коагуляции, в устойчивый коллоидный раствор, называется пептизацией. Вызвать пептизацию можно промыванием коагулянта растворителем, а также воздействием пептизаторов. Различают два вида пептизации электролитами: адсорбционную и химическую. При адсорбционной пептизации происходит адсорбция ионов пептизатора на частицах свежеполученного осадка. Заряд частиц повышается, в результате чего силы отталкивания становятся больше сил молекулярного притяжения, происходит коллоидное растворение осадка. Например, при пептизации осадка гидроксида железа (III) раствором хлорида железа (III) происходит адсорбция ионов Fe^{3+} на частицах осадка (по правилу избирательной адсорбции Панета – Фаянса) и мицелла полученного золя может иметь следующее строение:

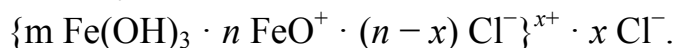


Механизм химической пептизации состоит в том, что при добавлении электролита происходит его взаимодействие с частью осадка, в результате чего образуется пептизатор, ионы которого адсорбируются на частицах осадка, придавая им заряд. Примером химической пептизации

является пептизация осадка гидроксида железа (III) раствором хлороводорода. Происходит химическая реакция HCl с частью осадка:



а затем адсорбция ионов пептизатора на частицах осадка. Возможная формула мицеллы полученного золя:



Ускорить процесс пептизации можно повышением температуры и перемешиванием.

1.10. Защита лиофобных коллоидных растворов. Флокуляция

Устойчивость гидрофобных золь сильно возрастает при введении в раствор даже небольших количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде (лиофильного коллоида). Например, коагуляцию многих золь замедляют или предотвращают желатин, яичный белок, крахмал, сахар. Это явление называется коллоидной защитой.

Механизм защитного действия заключается в том, что вокруг мицелл коллоидного раствора образуются адсорбционные оболочки из гибких макромолекул высокомолекулярных соединений ВМС.

Основными условиями защитного действия являются:

- хорошая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора;
- хорошая адсорбируемость молекул ВМС на коллоидных частицах;
- достаточно большая концентрация, которая обеспечивает образование мономолекулярного адсорбционного слоя из макромолекул ВМС, полностью покрывающего всю поверхность мицелл.

В фармацевтической промышленности защитные свойства ВМС широко используются для получения высоко устойчивых лекарственных препаратов, находящихся в коллоидном состоянии.

Флокуляция. Добавление к лиофобным золь небольшого количества ВМС, недостаточного для образования мономолекулярного слоя на поверхности мицелл, может привести к противоположному эффекту – уменьшению устойчивости золя.

Один из методов очистки природных и питьевых вод основан на явлении флокуляции.

Флокуляцией называется агрегирование частиц дисперсной фазы в лиофобных золь и суспензиях под действием небольших количеств ВМС.

Флокулянтами могут служить хорошо растворимые в дисперсионной среде ВМС, имеющие гибкие макромолекулы с большой молеку-

лярной массой. Макромолекулы взаимодействуют одновременно с несколькими мицеллами коллоидного раствора или частицами суспензии, связывают их, образуя рыхлые флокулы (хлопья).

В настоящее время при очистке воды от взвешенных частиц в качестве флокулянтов широко используются синтетические полимеры, особенно полиакриламид. Применение флокулянтов позволяет ускорить отделение взвешенных частиц и улучшить осветление воды в отстойниках.

Явление перемещения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды в электрическом поле называют электрофорезом, а перемещение частиц дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы – электроосмосом. При электрофорезе коллоидные частицы (гранулы) движутся к одному электроду, а диффузный слой противоионов перемещается к другому электроду. Знак заряда коллоидных частиц определяют по тому, к какому электроду они движутся.

1.11. Методы получения коллоидных растворов

Коллоидные растворы (золи) – это гетерогенные системы, состоящие из твердых частиц размером порядка $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м, равномерно распределенных в какой-либо жидкости.

Вследствие высокой поверхностной энергии золи термодинамически неустойчивы и требуют наличия стабилизатора.

По размеру частиц коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами низкомолекулярных веществ и грубодисперсными системами. Поэтому они могут быть получены либо путем соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты с появлением границы раздела, либо в результате диспергирования сравнительно больших частиц.

Методы диспергирования основаны на дроблении и измельчении грубых частиц до частиц коллоидных размеров в присутствии стабилизатора с использованием коллоидных и шаровых мельниц, с применением электричества, ультразвука, вибрации. Из методов диспергирования наибольшее значение имеет пептизация как физико-химический метод образования золь из свежих (рыхлых) осадков.

К конденсационным методам получения золь относятся методы физической и химической конденсации. Физическая конденсация может осуществляться при охлаждении паров или путем понижения растворимости вещества при замене растворителя. При химической конденсации образование вещества, труднорастворимого в дисперсионной среде, происходит в результате химической реакции, которая проводится в разбавленных растворах, один из реагентов берется в избытке.

Таким образом, для получения коллоидного раствора необходимо соблюдение следующих условий: 1) нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества в дисперсионной среде; 2) достижение коллоидных размеров частиц вещества; 3) присутствие стабилизатора.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие существуют классификации дисперсных систем?
2. Методы получения дисперсных систем.
3. Каким образом определяется размер частиц дисперсных систем?
4. Что такое «удельная энергия поверхности»?
5. Назовите методы получения дисперсных систем.
6. Назовите способы перевода осадка в коллоидный раствор.
7. Назовите принципы построения коллоидной мицеллы.
8. Назовите причины возникновения двойного электрического слоя на межфазной поверхности?
9. Дайте характеристику строения двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз. Как изменяется потенциал с расстоянием от поверхности?
10. Аэрозоли, их получение, классификация и свойства.
11. Аэрогели, их получение, классификация и свойства.
12. Какое применение находят аэрозоли и аэрогели.
13. Суспензии, их получение и свойства. Устойчивость суспензий. Пасты.
14. Эмульсии и их классификация. Определение типа эмульсии. Устойчивость эмульсий. Эмульгаторы и механизм их действия. Обращение фаз эмульсий. Методы получения эмульсий. Пены.

ГЛАВА 2. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ: ГАЗ-ТВЕРДОЕ (ДЫМЫ) И АЭРОГЕЛИ (НАНОПОРОШКИ)

Введение

Вторая часть пособия посвящена описанию электровзрывного способа получения, свойств и применения коллоидных систем газ-твердое и твердое-газ. В дальнейшем приведены данные о свойствах нанопорошков (НП), полученных с помощью электровзрывной технологии, разработанной в НИИ ВН ТПУ [5]. По классификации Оствальда – это дымы и НП соответственно. Спецификой систем с коллоидными частицами металлов является наличие положительного заряда предвнешнего слоя и очень тонкой (2...10 нм) защитной оксидно-гидроксидной оболочкой. Аэрозоли металлов после их получения пирофорны, и для придания им устойчивости необходимо пассивирование: стадия понижения химической активности частиц за счет нанесения оксидно-гидроксидной пленки или пленкообразующих веществ на поверхность. Устойчивость наночастиц (НЧ) металлов определяется величиной положительного потенциала приповерхностного слоя. Основным окислителем металлов являются протоны, образующиеся на внешней поверхности при диссоциации молекул воды. Благодаря высокой проникающей способности протоны диффундируют внутрь частиц и окисляют металлы. Таким образом, водород в НЧ металлов присутствует в виде атомов, молекул, а для ряда металлов (алюминий, титан, цирконий) – в виде гидридов. Термодинамически разрешенный процесс окисления металлов лимитируется электрическим потенциалом: отрицательно заряженного слоя, удерживающего протон, и положительно заряженного слоя, отталкивающего заряд предвнешнего слоя. В отличие от жидких сред и химически инертных твердых частиц коллоидных систем двойной электрический слой формируется за счет процессов окисления-восстановления необратимо. Разрушить двойной электрический слой можно также необратимо.

2.1. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете

По заключению экономической комиссии ООН, ультрадисперсные (нано-) материалы входят в десятку материалов XXI века. В развитие нанотехнологий США вкладывают около 1 млрд. долларов ежегодно, и объем инвестиций стремительно растет. В ряде стран (США, Япония, Франция, Германия, Китай и др.) имеются национальные программы, в реализацию которых вкладываются как государственные финансы, так

и финансы отдельных компаний. Как правило, эти программы включают разработку технологий двойного назначения (гражданского и военного) и содержат разделы, касающиеся разработок чисто военного назначения. В СССР существовали и выполнялись несколько отраслевых программ. В 80-е гг. прошлого столетия был выполнен большой объем поисковых работ по получению, исследованию свойств и поиску областей применения ультрадисперсных порошков, что обеспечило в последующем приоритетные позиции России в этом направлении науки.

В НИИ высоких напряжений в начале 70-х гг. по инициативе Г.В. Иванова были начаты работы по получению ультрадисперсных порошков (УДП) с помощью электрического взрыва проводников в газовых средах. Усилиями специалистов различного профиля метод электрического взрыва проводников к настоящему времени доведен до уровня опытно-конструкторской разработки (основ технологии). По производительности УДП (~ 50 г/час по алюминию) действующие электровзрывные установки превосходят известные установки по получению с помощью испарения-конденсации, электроискрового распыления.

Часть сотрудников НИИ ВН перешли в другие организации и продолжили работы по электровзрывной технологии. Несколько установок для получения НП с помощью электрического взрыва проводников поставлены в США, Германию, Корею, Китай и другие страны. Интерес к электровзрывной технологии не постоянен, но всегда имеется спрос на информацию по электрическому взрыву проводников, по конструкции установок, по свойствам НП и их применению в конкретных областях техники и технологий. Практически всеми специалистами признается, что уменьшение характерного размера веществ до уровня < 1 мкм и тем более $\leq 0,1$ мкм переводит их в новое состояние. Тем не менее, с НП продолжают работать как с обычными порошками или пытаются их использовать в традиционных композициях. Для получения технических эффектов при использовании НП требуются принципиально отличные от традиционных подходы, которые могут быть реализованы при накоплении информации специалистами различных профилей.

Сотрудниками НИИ ВН в разные годы были защищены семь кандидатских и четыре докторские диссертации (А.П. Ильин, Т.А. Хабас, О.Б. Назаренко, А.А. Громов), в которых нашли отражение достижения в области электровзрывных порошков как прикладного, так и фундаментального характера.

Механизм образования НЧ в процессе электрического взрыва проводников (ЭВП) отражает неравновесный характер воздействия энергии высокой плотности мощности на металлы. В плане возможностей получения различных по составу НП ЭВП рассмотрен как химический реак-

тор, в котором вторичные продукты взрыва при взаимодействии с химически активными газами дают НП различных химических веществ. Несомненный интерес для специалистов в области малых частиц представляет модель энергонасыщенной частицы, с помощью которой можно объяснить повышенную устойчивость электровзрывных НП при обычной температуре, пороговые явления в НП при нагревании, каталитические и другие свойства [6].

2.1.1. Механизм электрического взрыва

Одним из способов воздействия энергии высокой плотности мощности (J_p) на металлы является электрический взрыв проводников ($J_p \geq 10^{14}$ Вт/м³). Существующие представления об изменении физического состояния металлов в процессе ЭВП основаны на рассмотрении таких явлений, как вскипание, формирование структурных неоднородностей, магнитногидродинамических неустойчивостей и других процессов, считающихся квазиравновесными или равновесными. Основанием для формирования нового подхода к рассмотрению процесса взаимодействия энергии высокой плотности мощности с металлами являются следующие экспериментальные данные: аномально высокая эмиссия электронов при ЭВП с еще неразрушенной проволочки, которая может в 100 раз превышать плотность тока насыщением из металлов при температуре их плавления; наличие 30...40-процентного вещества проводников в ионизованном состоянии при введении в проводник энергии, сравнимой лишь с теплотой сублимации проводника; повышение на стадии собственно взрыва примерно в 100 раз энергии излучения в ИК диапазоне относительно энергии теплового излучения при температуре, до которой нагрелся бы металл, если бы вся вводимая с него энергия расходовалась на нагрев в соответствии с законом Джоуля-Ленца; излучение, наблюдающееся на стадии собственно взрыва в видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах, обладает признаками люминесценции, которая может возбуждаться в результате быстрого диспергирования жидкого металла и возникновения напряженности электрического поля между фрагментами.

Ранее было показано, что с увеличением величины, вводимой в проводник энергии (W) дисперсность конечных продуктов электрического взрыва медных и алюминиевых проводников в среде аргона повышается, а распределение частиц по размерам сужается. Проведенные эксперименты показали, что с повышением W не только уменьшаются размеры частиц, но и снижаются размеры областей когерентного рассеяния ($d_{\text{окр}}$) (рис. 2.1.1).

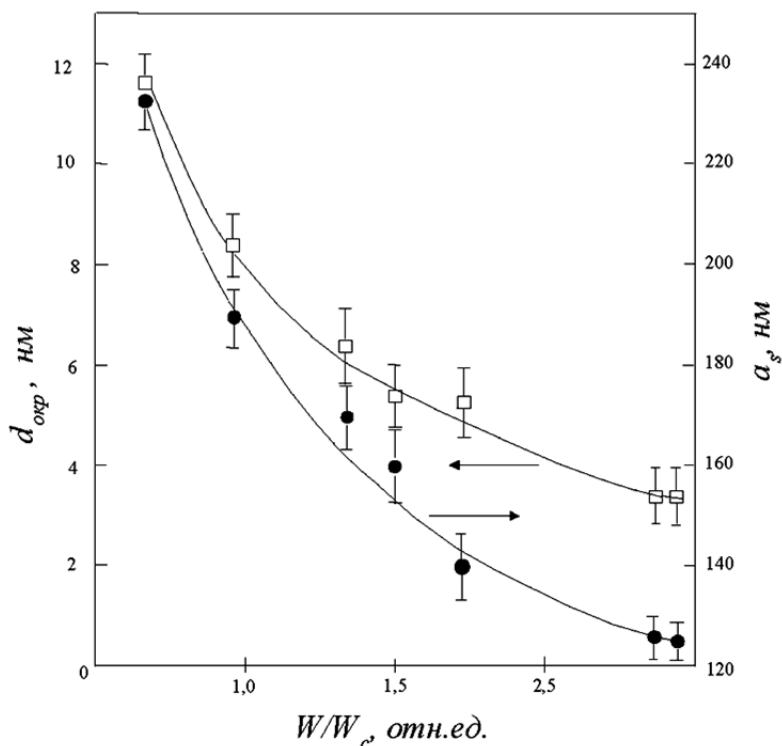


Рис. 2.1.1. Зависимости среднего диаметра частиц (a_s) и областей когерентного рассеяния ($d_{окр}$) от энергии (W/W_c , отн. ед.), введенной при электрическом взрыве алюминиевых проводников в среде аргона

Можно предположить, что первичные продукты диспергирования проводников в процессе их разлета и взаимодействия превращаются в более крупные частицы с кристаллической структурой, отражающей размеры первичных продуктов. Действительно, с повышением дисперсности конечных продуктов ЭВП наблюдается уменьшение размеров $d_{окр}$. Согласно полученным результатам, увеличение вводимой энергии более $0,8...1,6 W/W_c$ (W_c – энергия сублимации взрывающего проводника) приводит к резкому росту дисперсности конечных продуктов (рис. 2.1.1), а при дальнейшем увеличении W/W_c дисперсность растет значительно медленнее. Расчеты показывают, что прирост площади удельной поверхности к приросту энергозатрат ($\Delta S/\Delta W$) на первом участке составляет $1 \text{ м}^2/\text{кДж}$, а на втором – более $1,5 \text{ м}^2/\text{кДж}$ ($W/W_c = 1,8...2,0$). Таким образом, повышение W для получения ультрадисперсных порошков становится энергетически невыгодным.

При электрическом взрыве медных проводников на воздухе при одинаковой вводимой энергии ($W = 1,5W_c$) дисперсность конечных продуктов с повышением плотности мощности J_p возрастает. Введение в металл энергии с высокой плотностью мощности приводит к неравновесности процессов, при этом диссипация энергии происходит по всем возможным каналам, в том числе и энергетически невыгодным в равновесных условиях.

В соответствии с принципом Ле-Шателье–Брауна, при внешнем воздействии (вводимой в металл энергии) в металле происходят процессы, противодействующие этому внешнему воздействию. Возрастает доля энергии, расходуемой на ионизацию, и таким образом в тепло переходит меньше энергии, чем это следует из закона Джоуля–Ленца.

Конечными продуктами при введении в металлы энергии с высокой плотностью мощности в химически инертной среде являются высокодисперсные порошки металлов (табл. 2.1.1, 2.1.2). На стадии их охлаждения полной релаксации порошков не происходит, и часть энергии «затормаживается» в виде запасенной энергии поверхности, внутренних дефектов, зарядовых состояний. В определенных случаях величина запасенной энергии может превысить стандартную теплоту плавления металла (табл. 2.1.1). Неравновесность процессов, протекающих при охлаждении, и сохранение в металле запасенной энергии приводят также к отклонению от величины интеграла действия, т. е. от закона Джоуля–Ленца.

Таблица 2.1.1

*Характеристики нанопорошков алюминия
(калориметрия растворения в 0,3 н растворе HCl)*

Образец	$S_{уд},$ м ² /г	Энтальпия образования Al ₂ O ₃ , ΔH^0_{298} , кДж/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Нанопорошок Al (H ₂)	7,4	1728,4 ± 6,0	590,3 ± 8,0
Нанопорошок Al (Ar)	6,4	1729,7 ± 2,1	578,4 ± 7,4
АСД-4 (эталон)	0,8	1667,7 ± 5,0	510,8 ± 8,3

Следовательно, критерием неравновесности процессов, протекающих при введении в металл энергии с высокой плотностью мощности при электрическом взрыве, является отклонение от закона Джоуля–Ленца для любого интервала времени, как при введении энергии (вынужденный процесс), так и в течение более длительного временного интервала при охлаждении продуктов взаимодействия (самопроизвольный процесс), когда электрический ток уже не протекает. В отличие от процессов, протекающих в металлах при воздействии потоков энергии с низкой плотностью мощности, процессы диссипации энергии при ЭВП не могут корректно характеризоваться как Джоулев нагрев и описываться интегралом действия.

Таблица 2.1.2

*Фазовый состав УДП, получаемых с помощью
электрического взрыва проводников*

Материал взрывающей проволочки	Газ-среда при электрическом взрыве	Конечные продукты ЭВП
W Ti Fe	Ar Ar CO (H ₂)	α -W + β -W α -Ti + β -Ti α -Fe + γ -Fe
Fe-Ni Pb-Sn Cu-Zn	Ar Ar Ar	α -Fe, γ -Fe, Ni, Fe α -Pb, α -Sn α -фаза латуни
Cu + Fe Cu + Al Fe + Al	Ar Ar Ar + H ₂	Твердые растворы, Cu-Fe и Cu ⁰ , Fe ⁰ Al, Cu, CuAl ₂ , Cu ₉ Al ₄ Al, α -Fe, γ -Fe, Fe ₂ Al ₅ , Fe ₃ Al, FeAl
W Ta Ti	C ₂ H ₂ (Ar) CH ₄ (Ar) C ₂ H ₂ (Ar)	α -WC, WC _{1-x} , W ₂ C, α -W, β -W TaC, α -Ta ₂ C, α -Ta β -Ti, TiC
Ti Al Al (Y ₂ O ₃) Al (B)	O ₂ (Ar) O ₂ (Ar) N ₂ Ar	TiO ₂ -рутил, TiO ₂ -анатаз γ -Al ₂ O ₃ , (α -Al ₂ O ₃) AlN, Al ⁰ , Y ₂ O ₃ Al ⁰ , (AlB ₂)

Наиболее энергоемким каналом диссипации энергии является ионизация. Так, например, для алюминия скрытая теплота плавления составляет 10,8, теплота сублимации – 327, а первый потенциал ионизации составляет уже 577,6 кДж/моль. В условиях импульсного действия энергии равновесия между каналами диссипации энергии не достигается, вследствие чего возможно одновременное сосуществование вещества в различных энергетических состояниях. В каждый промежуток времени:

$$J_p = \gamma \cdot \Delta E^2 + \sum_{i=1}^{n_i} E_{a_i} \cdot \tau_i,$$

где $\gamma \cdot \Delta E^2$ – тепловой канал диссипации энергии согласно закону Джоуля-Ленца; n – число нетепловых каналов диссипации энергии; E_a – энергия активации i -го канала; τ – характерное время физического процесса передачи энергии i -го канала.

Входящие в уравнение параметры γ , E_a , τ_i являются зависимыми от температуры переменными. Характерное время передачи электрической энергии электронной подсистеме металлов – процесса ионизации – составляет 10^{-16} с, а время передачи энергии атомной подсистеме состав-

ляет не менее времени одного колебания атомов, т. е. $> 10^{-8}$ с. При быстром электрическом взрыве характерное время процесса составляет $1-10 \cdot 10^6$ с.

Необходимость в детализации механизма электрического взрыва связана с отсутствием корреляции между используемыми электрическими параметрами (критериями подобия) и дисперсностью – свойствами электровзрывных НП. При одинаковых значениях критериев подобия, но при различных значениях напряжения, емкости разрядного контура и т. д. получают НП с различными свойствами – дисперсностью: задача регулирования характеристик НП к настоящему времени не решена.

2.1.2. Электрический взрыв проводников как химический реактор

На первом этапе развития электровзрывной технологии отработывались условия получения в основном НП металлов. Значительный объем экспериментов по получению НП различных химических соединений был проведен Д.В. Тихоновым [7]. Были определены условия получения интерметаллидов, оксидов, карбидов и НП композитов, например, $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}$. При выполнении диссертации О.Б. Назаренко [5] показала, что при электрическом взрыве в жидкостях их плотность (динамическая вязкость) может выступать в качестве параметра регулирования химического, фазового состава и дисперсности конечных продуктов электрического взрыва. Важным результатом ее работы является обнаружение корреляции между выходом химического соединения при ЭВП и верхней температурной границей устойчивости этого продукта, что косвенно подтвердило предположение о химическом взаимодействии первичных продуктов электрического взрыва со средой на конечной стадии разлета. В табл. 1.2 представлены возможные варианты получения различных НП (в качестве примера показаны конечные продукты ЭВП трех видов проводников).

2.1.3. Структурно-энергетическое состояние электровзрывных нанопорошков и процессы релаксации в них

НП и кластеры могут быть получены в различных условиях: в достаточно медленных процессах, близких к равновесию, и экстремальных. При одинаковой дисперсности и равных энергиях поверхности (E_S) частицы будут иметь различие в запасенной энергии. Частицы, полученные в сильно неравновесных условиях, будут иметь запасенную за счет внутренней структуры энергию E_V по сравнению с частицами, сформировавшимися в равновесных условиях и имеющими лишь энергию E_S . В принципе E_V может быть запасена не только НП, но и более крупными порошками, массивными металлами: чем больше размер частиц, тем сложнее осуществить неравновесность процессов их получения.

В настоящее время нет особых проблем для перевода веществ в высоковозбужденные продукты при воздействии на них лазерного и сильнотоочного электронного излучений, высоковольтного электрического разряда и т. д. При этом основной проблемой является создание энергетического барьера, определяющего устойчивость метастабильного состояния после вынужденного энергетического воздействия: должны быть созданы физические условия, обеспечивающие кинетическое торможение термодинамически разрешенных релаксационных процессов. Именно кинетическое торможение во взрывных процессах формирует энергетический барьер.

В зависимости от скорости и величины вводимой в вещество энергии могут достигаться различные уровни возбуждения его структурных единиц. Наиболее энергонасыщены структуры с разделенными зарядами $2M \rightarrow M^+ + M^-$, обладающие запасенной энергией более 3...6 эВ/атом (290...580 кДж/моль). Для ряда металлов характерны более высокие эффективные зарядовые состояния: величина запасенной энергии у них существенно выше. В терминологии электронной плотности структуры с разделенными зарядами особое значение представляют собой знакопеременные волны плотности заряда. Диспропорционирование атомов металлов с образованием устойчивых электронных конфигураций может быть описано в рамках конфигурационных представлений о структуре металлов, более адекватно отражающих свойства и структуру малоразмерных объектов, чем представления Друде-Лоренца. Такого вида формы запасенной энергии располагаются между химической и физической (ядерной) формами движения материи.

Анализ электронных состояний атомов и ионов металлов с позиций конфигурационных представлений показывает, что как катионы, так и анионы таких металлов, таких как серебро, медь, алюминий, не имеют свободной «металлической» орбитали и, следовательно, построенные из них структуры не будут обладать металлической проводимостью. Электроны внешних подуровней таким образом локализованы, что наряду с отсутствием металлической проводимости повышает устойчивость зарядовых структур.

Основными предпосылками для разработки предлагаемой модели энергонасыщенной структуры (ЭНС) с запасенной энергией, превышающей стандартную для данного металла теплоту плавления, являются следующие экспериментальные данные: 1 – повышенная теплота спекания НП в вакууме, сгорания в кислороде, растворения в воде при соответствующем рН; 2 – устойчивость к окислению при обычных температурах и резкое повышение реакционной способности при переходе через пороговую температуру; 3 – уменьшение толщины оксидной обо-

лочки на частицах НП с уменьшением диаметра частиц; 4 – разделение в электрофильтре частиц металлов, полученных с помощью электрического взрыва проводников в благородных газах до контакта НП с воздухом.

Как уже отмечалось выше, НП металлов – это коллоидные системы с твердой дисперсной фазой и газообразной дисперсионной средой. Существенным отличием от существующих представлений коллоидной химии – современной теории строения двойного электрического слоя Штерна – является учет необратимого химического взаимодействия с образованием очень тонкой оксидно-гидроксидной пленки.

Формирование двойного электрического слоя по Штерну связано с образованием плотного монослоя (слоя Гельмгольца) и диффузного слоя (слоя Гуи) противоионов; т. е. двойной электрический слой подобен сферическому конденсатору с определенной емкостью. На частицах металлов в случае очень тонких пленок формирование двойного электрического слоя сопряжено с протеканием химических процессов. Металлы по своей природе являются восстановителями и поэтому, отдавая электроны, заряжаются положительно. Электрический ток, протекающий при электрохимической реакции – окислении металла кислородом и водой (фарадеевский ток), создает дополнительный потенциал. Таким образом, общая поляризационная емкость межфазной границы металл-газ:

$$C_{\text{пол}} = C_{\text{д. с.}} + C_{\text{пс}},$$

где $C_{\text{д. с.}}$ – емкость двойного электрического слоя; $C_{\text{пс}}$ – псевдоемкость, обусловленная протеканием химической реакции.

Согласно теории окисления Вагнера, стабилизирующие металлическую поверхность оксидно-гидроксидные пленки образуются за счет диффузии ионов и электронов, а не нейтральных атомов или молекул. Установление равновесия между частицей и реакционно-способной окружающей газовой средой достигается при взаимной компенсации химического потенциала (μ) окислительно-восстановительных процессов и порожденного этими химическими процессами электростатического потенциала (ϕ).

Согласно экспериментам, продукты диспергирования металлических проводников с помощью электрического взрыва проводников разделяются по заряду в электрофильтре. Отсутствие спекания НП после их коагуляции связано с наличием плотной газовой оболочки вокруг каждой частицы, что исключает контакт металлических поверхностей различных частиц. На рис. 2.1.2 схематично показана роль газа-среды (аргона) в стабилизации частиц НП, имеющих различный заряд. При ЭВП заряд частиц может формироваться в результате термоэмиссии, ионизации электрическим полем, а стабилизации зарядовых структур

способствуют высокие скорости охлаждения продуктов и наличие магнитных полей. Заряженные частицы более прочно удерживают дисперсионную среду (аргон) за счет более сильных диполь-индуцированных диполь взаимодействий в сравнении с нейтральными частицами, на поверхности аргон удерживается за счет дисперсионных взаимодействий (рис. 2.1.2). При пассивировании происходит передача (дрейф через оксид) электрона от металла к окислителю или дрейф окислителя-протона H^+ к поверхности металла. За счет этих процессов у положительно заряженной в условиях ЭВП частицы положительный заряд увеличивается, быстрее достигая необходимого для торможения окисления-восстановления электростатического потенциала, чем для нейтральных по заряду частиц. В случае отрицательно заряженных частиц на первой стадии будет интенсивно протекать процесс окисления-восстановления до полной компенсации этого заряда, а затем окислению подвергнется дополнительное количество металла, чтобы достичь положительного потенциала, необходимого для стабилизации.

Таким образом, природа потенциального барьера, обеспечивающего стабильность энергонасыщенной структуры, связана с электростатическим полем самой структуры с разделенными зарядами. Подробная схема строения такой ЭНС представлена на рис. 2.1.3.

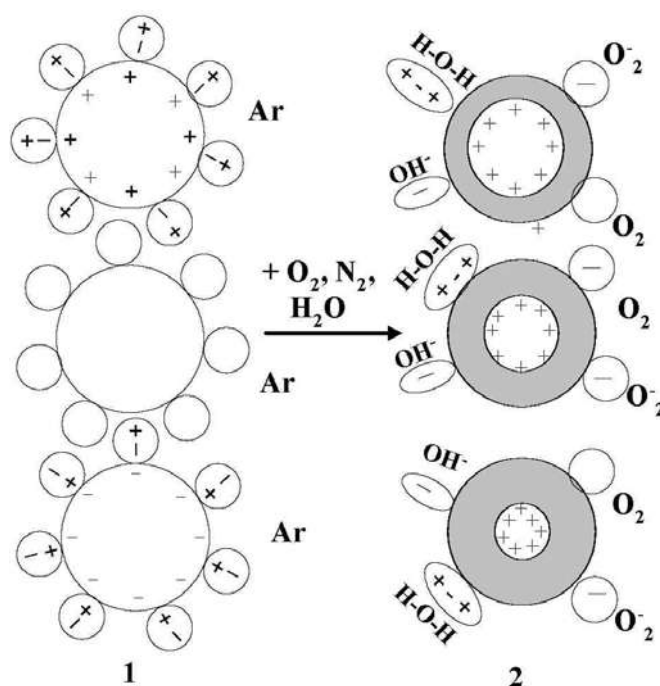
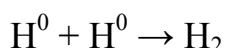
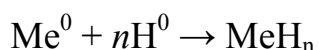
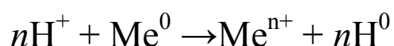


Рис. 2.1.2. Схема преобразований в частицах порошков, полученных с помощью ЭВП в аргоне и имеющих заряд: структура частиц 1) до их контакта с воздухом и 2) после протекания окислительно-восстановительных процессов при стабилизации частиц в воздухе (защитирована оксидная оболочка)

Экспериментально обнаружено, что электровзрывные НП устойчивы при хранении в условно герметичной таре или в сухой атмосфере в течение 10...15 лет (максимальная длительность экспериментов), но быстро деградируют во влажной атмосфере. Активность протонов как окислителя связана с легкостью диссоциации воды на оксидах:

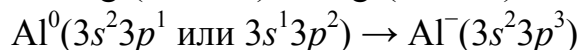
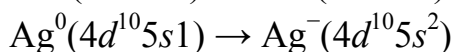
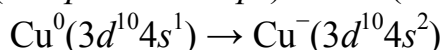
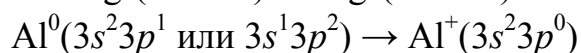
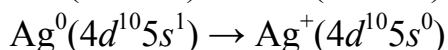
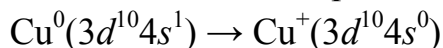


Взаимодействие окислителя с металлом протекает следующим образом:



Проявление восстановительных свойств металлов связано с отдачей и дрейфом электронов к наружной поверхности оксида. В случае очень тонкой оксидно-гидроксидной пленки в ней не накапливается объемный заряд, так как только при очень малой толщине пленки она обеспечивает электростатическое взаимодействие зарядов вблизи ее внешней и внутренней поверхности. При увеличении толщины до нескольких десятков нанометров это взаимодействие нарушается: возникают внутренние двойные электрические слои и объемные заряды. Процесс окисления становится диффузионно контролируемым, что характерно для высоко- и грубодисперсных порошков и массивных металлов.

Одним из факторов устойчивости ЭНС с разделенными зарядами является отсутствие у нее металлической проводимости:



Если исходить из механизма диспергирования проводников при ЭВП-распаде проводников на жидкоподобную кластерную и паровую фазы, то можно предположить возможность формирования сложных зарядовых структур, построенных только из вещества проводника. При введении в проводник электрической энергии, близкой к энергии сублимации взрываемого проводника за 1...3 мкс, процесс диспергирования является сильно неравновесным: наряду с жидкоподобной фазой присутствуют пароподобная фаза и плазма. На начальной стадии диспергирования газоподобная отрицательно заряженная фаза как более легкая быст-

рее удаляется от оси проводника, но быстрее тормозится. На следующей стадии положительно заряженная жидкоподобная фаза догоняет и пронизывает слой газоподобных продуктов. Учитывая, что за время раздельного существования продукты ЭВП заметно снижают свою температуру, возможность стабилизации зарядовых структур возрастает.

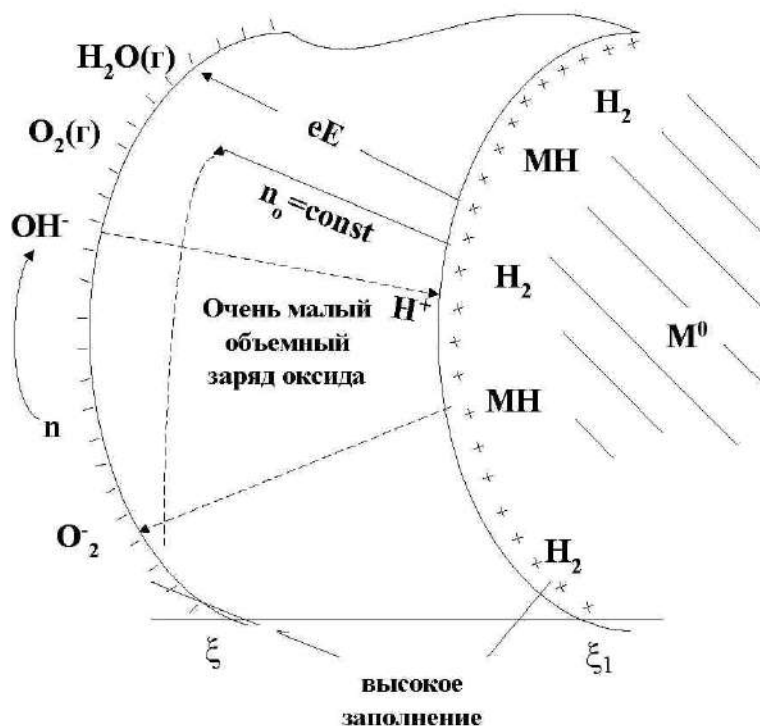


Рис. 2.1.3. Схема строения энергонасыщенной структуры частицы нанопорошков: E – напряженность электрического поля, ξ – толщина оксидного слоя (случай очень тонкой оксидной пленки)

Проведенные эксперименты и расчеты показывают, что НП металлов при определенных условиях их получения имеют избыточную запасенную энергию, превышающую стандартную для этого вещества теплоту плавления. Особенностью метастабильного состояния таких НП является наличие энергонасыщенной структуры в их частицах. Формирование энергонасыщенной структуры осуществляется уже при получении НП, и она сохраняется при мягких условиях пассивирования порошков. ЭНС представляет собой двойной электрический слой с положительно заряженным приповерхностным слоем, определяющим устойчивость НП к окислению.

Ограниченный объем данной публикации не позволяет охватить все интересные в научном и практическом плане достижения в электровзрывной технологии. Значительный научный интерес представляет установленное в НИИ ВН явление химического связывания азота при горении ряда порошков в воздухе. Этот вопрос подробно изложен в монографии [8].

Явление электрического взрыва проводников целенаправленно использовано для получения НП, но оно может применяться в десятках других направлений науки и техники. В то же время исследование ЭВП требует даже с целью получения НП привлечения специалистов различного профиля в связи с необходимостью установления закономерностей в последовательности: получение НП (ЭВП) – исследование их свойств и характеристик – поиск наиболее эффективных областей применения.

2.2. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов

Одной из причин развития техники и технологий является стремление к снижению материалоемкости и энергоемкости. Уменьшение характерных размеров частиц порошков в материаловедении на первых этапах не приводило к качественному изменению их свойств, например, порошки алюминия АСД-1 ($a_0 = 100$ мкм), АСД-4 ($a_0 = 9$ мкм) и АСД-6 ($a_0 = 2,5$ мкм) имеют близкие значения насыпной плотности, толщины оксидной оболочки, содержания сорбированных газов и др. Современный этап развития техники и технологий характеризуется переходом к субмикронным и нанометровым объектам, для которых наблюдается качественное изменение их характеристик и свойств.

Российское название «ультрадисперсные системы» (УДС) первоначально относили к совокупности частиц металлов, находящихся в среде газов, диаметр которых составляет от 10 до 100 нм [9]. Этот диапазон совпадает с диаметрами коллоидных частиц по классификации Оствальда. В рамках коллоидной химии состояние системы, состоящей из химически инертных частиц в газе, – коллоидная система «твердое тело–газ»: твердая дисперсная фаза и газообразная дисперсионная среда. Впоследствии термин «УДС» стали применять и к неметаллическим порошкам. Порошки, диаметр частиц которых менее 10 нм, относят к кластерам. Состояние всех дисперсных систем является неравновесным, т. к. вещества в таком состоянии характеризуются повышенной энергией поверхности за счет особого положения структурных единиц в поверхностном слое (энергия поверхности E_s). При уменьшении диаметра частиц доли атомов на поверхности и в объеме частиц становятся соизмеримы. При этом наблюдается взаимное влияние структурных единиц, находящихся на поверхности и в объеме частицы (энергия объема E_v). Предельный максимальный диаметр частиц, определяющий устойчивость малых частиц к спеканию, составляет 10...30 нм: размерная граница между ультрадисперсными частицами и кластерами. Если стабилизация ультрадисперсных порошков в воздухе возможна путем созда-

ния оксидно-гидроксидной защитной оболочки, то стабилизация кластеров возможна только в «жестких матрицах»: полярные жидкости, поверхностно-активные вещества и др.

Позже Глейтер ввел упрощенное понятие «наночастица», «нанопорошок», которое связано с геометрическими размерами частиц порошков: к «нано» он относит все порошки, диаметр частиц которых ≤ 100 нм.

2.2.1. Фазовый и химический состав нанопорошков

Определение фазового и химического состава НП является необходимым при их исследовании и тестировании. В отличие от грубодисперсных порошков толщина оксидно-гидроксидных пленок на металлах составляет от 2 до 8 нм, причем с уменьшением диаметра частиц от 100 до 50 нм их толщина уменьшается. При такой толщине пленки рентгеноаморфны, т. е. определение их фазового состава с помощью рентгенофазового анализа (РФА) проблематично. При формировании НЧ в сильно неравновесных условиях, например при скорости охлаждения $> 10^6$ К/с, происходит перераспределение примесей. При охлаждении НЧ алюминия тугоплавкие примеси концентрируются в приповерхностных слоях, образуя защитную оболочку от окисления.

Экспериментально было установлено, что НЧ меди высокой чистоты (99,997 мас. %) на воздухе быстро окисляются. Образуются два оксида: CuO и Cu₂O, которые имеют различный тип кристаллических решеток, поэтому они не образуют сплошной пленки, а образуют нанокристаллы, размеры которых составляют 4...6 нм. НП меди, полученные из электротехнической меди (99,5 мас. %), при хранении в условно герметичной таре в течение 2–3 лет практически не окисляются. В то же время содержание меди в НП особо чистой меди через 1 месяц хранения в аналогичных условиях снижается до 40 мас. %.

2.2.2. Параметры химической активности

Для тестирования устойчивости НП и их смесей к окислению и к химическому взаимодействию предлагается использовать дифференциальный термический анализ (ДТА). На основе данных ДТА определяют четыре параметра химической активности. В работе использовали термоанализатор SDT Q600; анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 20...1000 °С со скоростью нагрева 10 град./мин в атмосфере воздуха. Также проводили РФА НП (Cu_{Kα}-излучение, метод порошка). Для тестирования был выбран НП алюминия и его смеси с НП молибдена (табл. 2.2.1) и с НП вольфрама (табл. 2.2.2), которые, как известно, обладают каталитическими свойствами. Для тестирования были выбраны НП алюминия, молибдена и вольфрама, полученные с помо-

щью электрического взрыва проводников в среде аргона. Исследуемые смеси подвергали ДТА, на основе которого были определены параметры химической активности для оценки термической устойчивости смесей.

Параметры химической активности НП алюминия

При нагревании в воздухе, согласно ДТА (рис. 2.2.1), НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими порошками. По зависимости термогравиметрии (ТГ) заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~ 3 мас. %). Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы (ТГ) и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер (ДТА).

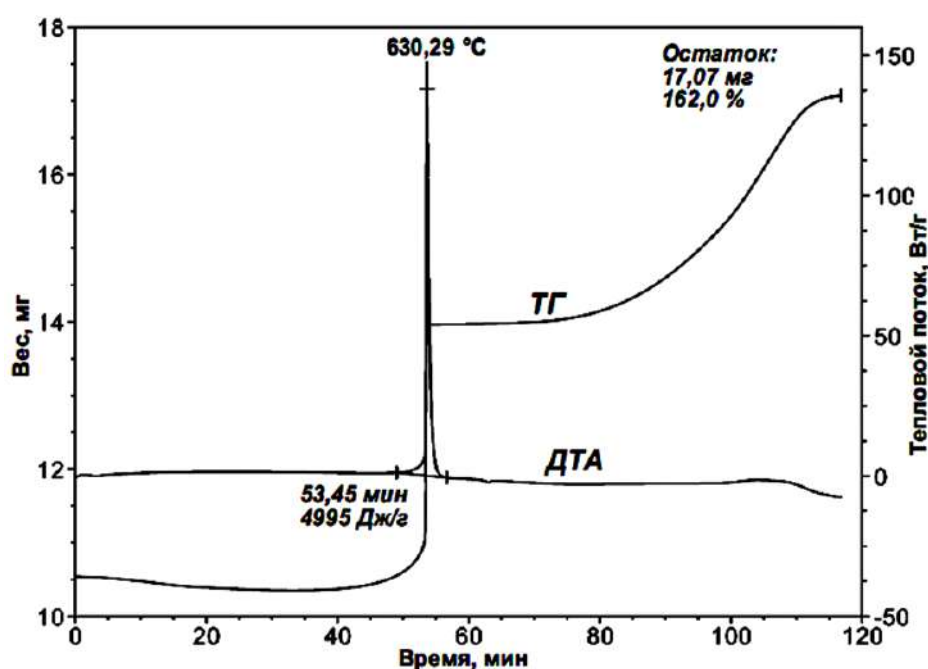


Рис. 2.2.1. Термограмма нанопорошка алюминия

Параметры химической активности нанопорошка молибдена и его смесей с нанопорошком алюминия

При нагревании НП молибдена (рис. 2.2.2) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами при 441 и 517 °C, что сопровождается увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупная фракция. Необходимо также отметить, что вероятность образования MoO_2 при повышенных температурах мала: оксид молибдена (IV) практически мгновенно окисляется до MoO_3 , и его можно получить только в восстановительной среде. При дальнейшем нагре-

вании, начиная с 784 °С, наблюдается эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанное с возгонкой оксида молибдена (VI).

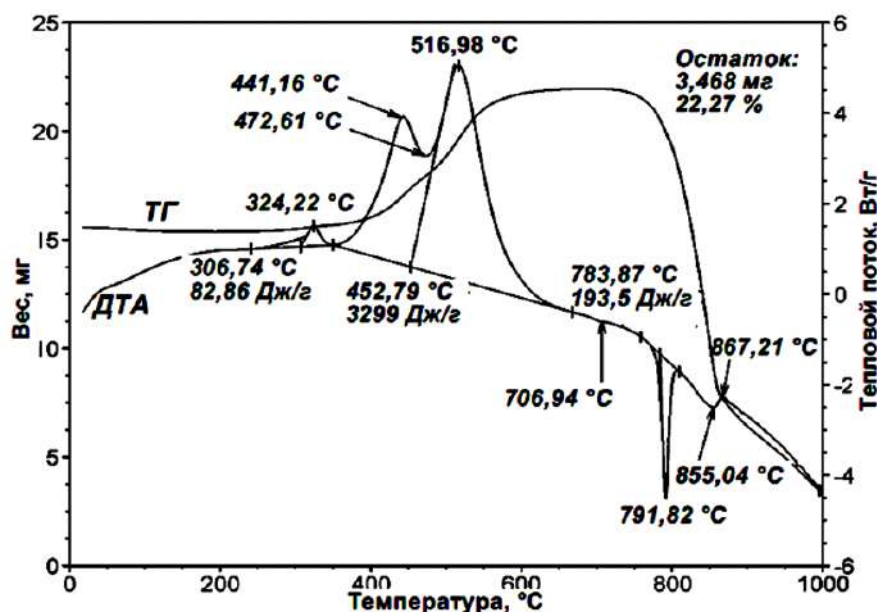


Рис. 2.2.2. Термограмма нанопорошка молибдена

На термограмме НП молибдена (рис. 2.2.2) при температуре ~300 °С наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре НЧ, что для НП молибдена обнаружено впервые.

Параметры химической активности исследуемых смесей (табл. 2.2.1), необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов, были также определены по данным термического анализа.

Таблица 2.2.1

Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия и молибдена и параметры их химической активности

№ обр	Состав образца, мас. %		$T_{н. о.}$, °С	α , %	v_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
	Al	Mo				
1	100	0	450	63,8	0,130	4995
6	90,9	9,1	400	52,5	0,130	4265
7	83,3	16,7	380	42,8	0,080	4612
8	71,4	28,6	370	20,3	0,020	4020
9	0	100	350	42,3	0,007	3299

При содержании НП молибдена в смеси менее 30 мас. % термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопро-

обладающий интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 % соответственно для НП алюминия).

В целом, параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления (v_{\max} , мас. %/с) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1000 °С степень окисленности (α , %) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок и минимальна (20,3 %) для образца 3. Что касается величины удельного теплового эффекта (ΔH , Дж/г), то для смесей он меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом ΔH с увеличением содержания добавки НП молибдена уменьшается. С увеличением содержания НП молибдена в смеси температура начала окисления снижается от 450 °С (НП алюминия) до 370 °С (НП молибдена).

Параметры химической активности НП вольфрама и его смесей с НП алюминия

Согласно ДТА исходных порошков и их смесей и расчетам параметры активности образцов приведены в табл. 2.2.2.

Таблица 2.2.2

Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия и вольфрама и параметры их химической активности

№ обр	Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.}}$, °С	α , %	v_{\max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
	Al	W				
1	100	0	400	45,9	0,10	4995
10	90,9	9,1	380	50,3	0,10	5794
11	83,3	16,7	380	58,5	0,41	6993
12	71,4	28,6	380	56,2	0,05	6593
13	0	100	370	24,1	0,03	3197

Температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) НП алюминия составляла 400 °С, а НП вольфрама – 320 °С. С ростом содержания НП вольфрама в смесях $T_{\text{н.о.}}$ не изменялась. Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 мас. % НП вольфрама, три параметра активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. При нагревании в воздухе вначале окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва.

2.2.3. Электрохимические характеристики нанопорошков металлов

Изучение микро- и наноразмерных структур с использованием электрохимических методов, а также размернозависимых эффектов в системах и процессах с участием малых частиц является интенсивно развивающимся направлением в электрохимии. В этом плане интерес представляет изучение особенностей реакционной способности НП металлов, полученных разными методами, а также динамики изменения свойств порошков при их хранении. Необходимо отметить, что высокодисперсные металлические порошки как гетерогенные системы, свойства которых определяются как размерными факторами, так и состоянием поверхности частиц, являются относительно новым объектом, их поведение в среде растворов с применением электрохимических методов систематически не изучено.

Поверхность частиц металлов (в том числе и благородных), помещенных в среду водного раствора, всегда покрыта тонким слоем адсорбированных (хемисорбированных) молекул и ионов, обуславливающих электрохимическую активность частиц при их контакте с поверхностью электродов. Более того, технологии получения НЧ металлов предусматривают их пассивирование путем нанесения тонких защитных покрытий, чаще всего – оксидных, предотвращающих быстрое окисление и спекание частиц. Эти покрытия также обладают электрохимической активностью, что позволяет охарактеризовать дисперсные системы с участием НП металлов при помощи электрохимических методов.

Одним из перспективных направлений является применение метода циклической вольтамперометрии, позволяющего исследовать процессы восстановления (окисления – в случае анодного процесса с участием низших оксидов) оксидной оболочки металлических частиц. Электродный процесс при этом характеризуется наличием на вольтамперных зависимостях максимумов необратимого тока. На рис. 2.2.3 приведена циклическая вольтамперная зависимость, зарегистрированная при использовании стационарной ртутной капли в деаэрированной суспензии НП меди в растворе NaOH. Значение потенциала максимума E_{\max} катодного тока для суспензий НП зависит прежде всего от природы и состояния поверхностного слоя НЧ, дисперсности НП, а также от природы и концентрации электролита.

Изменение условий проведения эксперимента (интервала и скорости развертки потенциала, времени накопления, состава и концентрации раствора, обработки системы ультразвуком, температуры и др.) приводит к изменению числа и формы максимумов тока на вольтамперограм-

мах, что позволяет оценить интервал между контактами частиц или их агломератов с поверхностью электрода, стабильность поверхностного оксидного слоя в данной среде, относительное содержание окисленной фазы в НП, особенности распределения частиц по размерам в различных образцах НП.

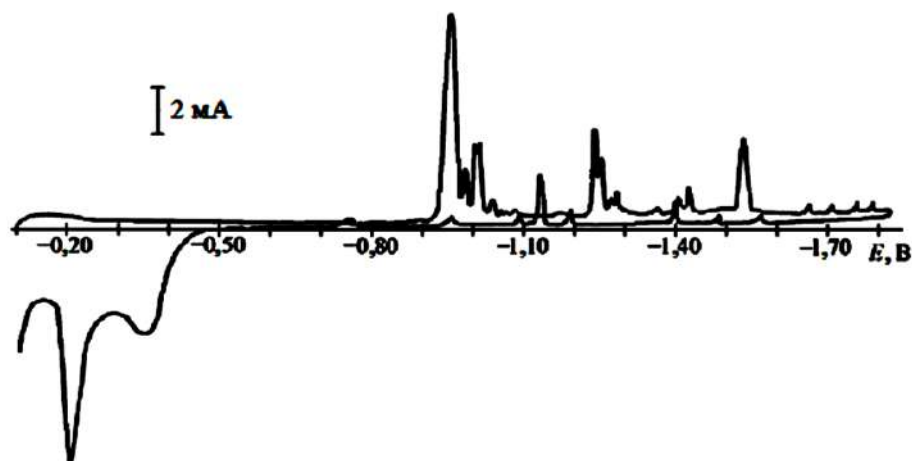


Рис. 2.2.3. Циклическая вольтамперограмма суспензии 10 мг нанопорошка меди в 10 мл деаэрированного 0,1 М NaOH (рабочий электрод – Hg капля, электрод сравнения – нас. х.с.э., 100 мВ/с)

Анализ значений E_{\max} для суспензий НП меди, полученных в условиях электрического взрыва проводников, при различных условиях регистрации вольтамперограмм показывает, что в характере изменения значений E_{\max} в зависимости от условий регистрации вольтамперных зависимостей наблюдаются определенные закономерности. В щелочном фоновом электролите значения E_{\max} близки и практически не зависят от содержания НП в суспензии в отличие от суспензий на фоне NaClO_4 . Величина катодного тока i_{\max} при возрастании содержания НП в суспензии в среде NaOH изменяется в среднем от 0,8 до 100 мкА. В растворе NaClO_4 значения i_{\max} в среднем в два раза меньше, чем в щелочной среде. Наблюдаемые закономерности согласуются с особенностями фазового состава поверхностного оксидного слоя данных образцов, с их дисперсностью, степенью агломерированности. Следует отметить тот факт, что уменьшение размеров частиц дисперсной фазы приводит к сглаживанию вольтамперных зависимостей и приближению формы максимумов тока к таковым для истинных растворов.

Для НП ряда металлов (Ni, Mo, W) выраженного максимума катодного тока, как в случае с НП меди, на вольтамперных зависимостях не наблюдается. Осцилляции тока контактной природы в этом случае накладываются на процесс выделения водорода. Применение разных режимов регистрации вольтамперограмм позволило разграничить осо-

бенности электрохимического поведения частиц НП нанометрового и микрометрового размерного диапазона.

Рассмотренное выше поведение суспензий наблюдается в случае низкой скорости химического взаимодействия оксидного слоя частиц НП с фоновым электролитом. При длительном времени контакта частиц НП с раствором, а также в присутствии в растворе специфически адсорбирующихся ионов электрохимическое поведение суспензий изменяется. Детальное исследование влияния этих условий позволило установить факторы, обуславливающие устойчивость НЧ в среде различных электролитов.

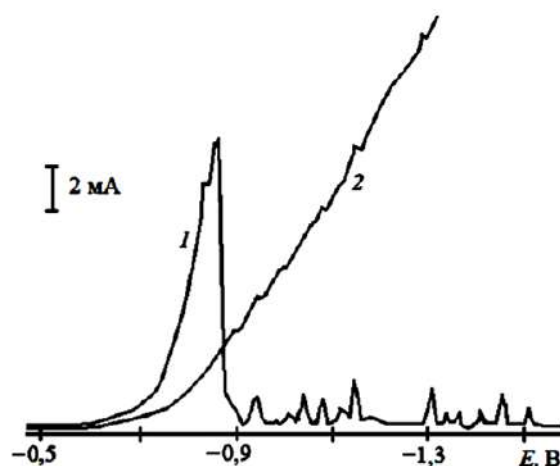


Рис.2.2.4. Катодные вольтамперограммы суспензий нанопорошка меди на фоне KCl: 1) 0,1 М; 2) 0,001 М (рабочий электрод – Hg капля, 100 мВ/с, нас. х.с.э., деаэрирование азотом)

На рис. 2.2.4 приведены катодные вольтамперные зависимости суспензий НП меди в растворах KCl различных концентраций. Для раствора 0,1 М KCl на вольтамперограмме присутствует один главный максимум катодного тока, обусловленный восстановлением оксидного слоя частиц Си мелкой фракции, а также ряд малых максимумов в области отрицательных потенциалов, которые отображают контакты относительно крупных частиц меди с поверхностью электрода. Аналогичное поведение суспензий НП Си наблюдается в децимолярных растворах NaClO₄ и зависимости NaOH. В миллимолярном растворе KCl (рис. 2.2.4, зависимость 2) картина качественно меняется – катодный ток при $E < -0,7$ В монотонно возрастает за счет непрерывного восстановления оксидного слоя частиц, контактирующих с поверхностью электрода.

Такое различие можно объяснить изменением структуры и толщины двойного электрического слоя электрода за счет изменения концентрации фонового электролита, а также значительным изменением состояния поверхности частиц НП. Наблюдаемое изменение электрохими-

ческого поведения суспензий, связанное с изменением состояния поверхностного слоя частиц дисперсной фазы, можно объяснить на основе расчетов активности конденсированных продуктов взаимодействия оксидов меди CuO и Cu_2O с растворами, содержащими Cl^- -ионы (рис. 2.2.5).

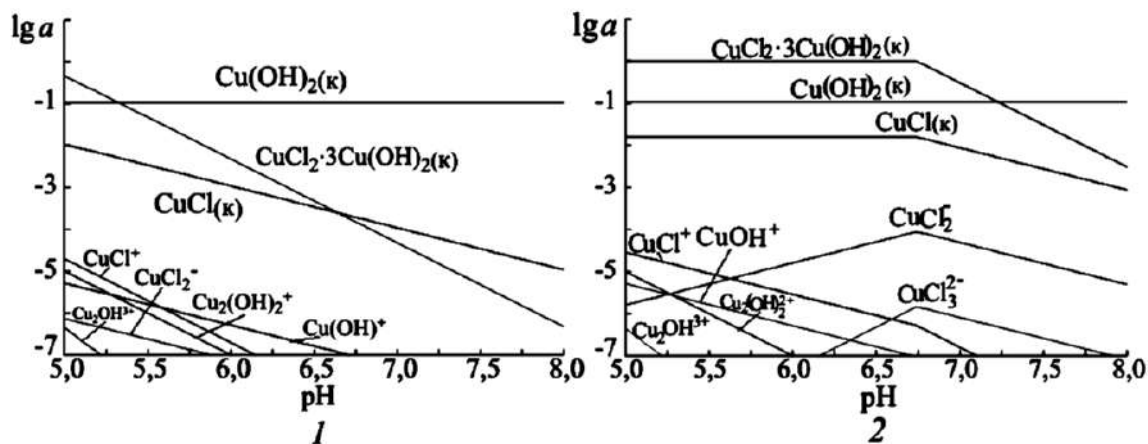


Рис. 2.2.5. Расчетные зависимости равновесной активности продуктов взаимодействия смеси $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$ ($\lg a_{\text{CuO}}=\lg a_{\text{Cu}_2\text{O}}=0$, $t=25^\circ\text{C}$) с деаэрированным раствором: 1) $0,001\text{ M Cl}^-$ ($I=0,001\text{ M}$); 2) $0,1\text{ M Cl}^-$ ($I=0,1\text{ M}$)

Из рис. 2.2.5 видно, что в миллимолярном растворе хлорида основной равновесной конденсированной фазой на поверхности частиц НП Cu в нейтральной среде является $\text{Cu}(\text{OH})_2$, содержание фаз малорастворимого основного хлорида Cu (II) и хлорида Cu (I) на ~ 2 порядка меньше. В децимолярном растворе содержание малорастворимых хлоридов в поверхностном слое частиц увеличивается и превышает содержание гидроксида Cu (II). Кроме того, при возрастании концентрации ионов Cl^- происходит изменение заряда поверхности частиц за счет значительного возрастания активности ионов CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} (рис. 2.2.5), образующихся при взаимодействии оксидной оболочки с раствором.

Таким образом, применение электрохимических методов позволяет получить ценную информацию о фазовом составе поверхностного слоя частиц НП, характере их взаимодействия с компонентами растворов, дать сравнительную оценку дисперсности НП, склонности к агломерированию, стабильности поверхностного слоя и его состоянию в растворах различного состава.

2.2.4. Термодинамические характеристики нанопорошков металлов

Электровзрывные НП, прошедшие пассивирование в мягких условиях отличаются от НП, полученных с помощью других методов, повышенной устойчивостью к окислению при обычных температурах ($15\ldots 30^\circ\text{C}$). Диспергирование твердых тел в массивном состоянии при-

водит к увеличению энергии поверхности (E_s) и энергии объема (E_v) за счет повышения концентрации дефектов. Анализ зависимости E_s дисперсных систем от диаметра сферических частиц показал, что принципиальным является достижение E_s величины теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$). Если предположить, что характеристики металлов с уменьшением диаметра частиц изменяются монотонно и структурно-энергетическое состояние металла в частице не сильно отличается от состояния металла в массивном состоянии, то при $E_s \approx \Delta H_{пл}$, металл в частице должен перейти в жидкое состояние.

Уменьшение числа структурных единиц в частице приводит к влиянию поверхности на объем. Теоретически объем частицы неокисленного металла претерпевает растягивающее действие поверхности и понижение рентгеновской плотности. Реально, практически все металлы покрыты оксидно-гидроксидной оболочкой, и действие поверхности обуславливается соотношением удельных объемов металла и оксида (критерий Бедвортса–Пиллинга). Повышение кривизны поверхности увеличивает амплитуду колебаний атомов на поверхности частиц, что приводит к понижению температуры спекания: частицы диаметром менее 10–30 нм спекаются при температурах ниже комнатной.

За редким исключением частицы всех металлов в воздухе окисляются. В системе «металл–оксид» металлическая составляющая НЧ всегда имеет положительный заряд. Полная энергия зарядовой структуры двойного электрического слоя НЧ металла определяется как сумма:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4,$$

где $E = CU^2/2$, C – емкость сферического конденсатора; U – напряжение; E_2 – энергия рекомбинации катионов и электронов $M^+ + e$; E_3 – энергия сродства к электрону $M + e$; E_4 – энергия кристаллизации аморфных фаз.

Оценка энергетики зарядовых структур возможна и по величине окислительно-восстановительного потенциала, характерного для НЧ по сравнению с таковым для массивного металла:

$$\Delta G = -nF\varphi,$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала, n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, F – число Фарадея, φ – электрохимический потенциал. В то же время:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Без учета энтропийного фактора:

$$\Delta H \approx \Delta G, \Delta H = -nF\varphi.$$

Так, при смещении потенциала на 0,6 В запасенная энергия двойного электрического слоя должна составлять 57,9 кДж/моль для одно-

электронного процесса. Необходимо отметить, что методики экспериментального определения термодинамических функций НЧ и НП к настоящему времени не разработаны.

Таким образом, для объективной оценки свойств и характеристик НП металлов необходима разработка комплекса методов анализа, позволяющих определить наиболее значимые параметры системы «нанопорошок металла–газ»: фазовый и химический состав, параметры химической активности, окислительно-восстановительные потенциалы, энтальпию образования НП.

В качестве параметров реакционной способности НП металлов предложены параметры химической активности: температура начала окисления при нагревании в воздухе, максимальная скорость окисления, степень окисленности и тепловой эффект окисления НП.

Для оценки термодинамического состояния перспективным является исследование электрохимических характеристик дисперсных систем, содержащих НЧ металлов, в частности, интегральным параметром является смещение потенциала окисления в область отрицательных значений. Это фактор повышения реакционной способности при переходе твердых веществ в наносостояние.

2.3. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников

Молибден обладает такими свойствами как тугоплавкость, высокая жаропрочность, низкий коэффициент термического расширения, коррозионная стойкость, высокие упругие свойства. Удачное сочетание ценных физико-химических и механических свойств позволяет использовать этот металл в качестве одного из основных компонентов для производства конструкционных материалов в промышленности. Молибден и сплавы на его основе применяются для изготовления обрабатывающего инструмента, деталей, работающих при высокой температуре длительное время в условиях радиационного воздействия. Основными областями потребления молибдена являются электротехническая, электронная, атомная промышленность, самолето- и ракетостроение и другие.

Традиционный метод получения молибденового порошка основан на высокотемпературном восстановлении оксида молибдена MoO_3 водородом. Как правило, этим методом практически невозможно получить НП молибдена. Снижение размеров частиц до нанометрового диапазона (≤ 100 нм) является одним из способов придания веществу качественно новых свойств, позволяет значительно улучшить технические параметры конструкционных материалов и открывает широкие перспективы разви-

тия новой техники. Известно, что с уменьшением размеров частиц свойства порошков изменяются: повышается их химическая активность, снижается температура спекания, появляются новые свойства, не характерные для материалов в массивном (грубодисперсном) состоянии.

ЭВП перспективен для получения НП тугоплавких металлов и их химических соединений. В литературе практически отсутствуют сведения о получении НП молибдена методом ЭВП. Поэтому представляет интерес изучение особенностей процесса электровзрывного получения НП молибдена и факторов, позволяющих регулировать свойства конечных продуктов.

В работах [10] была показана применимость метода ЭВП для получения НП такого тугоплавкого металла как вольфрам. Было установлено, что дисперсность продуктов взрыва зависит от энергетических характеристик электровзрыва – от величины введенной в проводник энергии и от энергии последующей дуговой стадии. В качестве наиболее значимого параметра регулирования дисперсности НП вольфрама было предложено использовать понижение давления газа во взрывной камере и использование химически активных газов.

Практический интерес представляло исследование влияния вида газовой среды в разрядной камере и энергетических параметров электровзрыва на свойства порошков, образующихся при электрическом взрыве молибденовых проводников [11].

2.3.1. Материалы и методики экспериментов

НП молибдена получали на опытно-промышленной установке УДП-4Г, принципиальная схема которой показана на рис. 2.3.1. Установка работает следующим образом. От высоковольтного источника питания 1 заряжается емкостной накопитель энергии 2. Механизм подачи проволоки 3 обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки 4 между двумя электродами. При достижении проволокой высоковольтного электрода 5 срабатывает коммутатор 6, происходит разряд емкостного накопителя на этот отрезок проволоки – и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе 7. Отделенный от порошка газ с помощью вентилятора 8 подается обратно в камеру. Объем разрядной камеры 9 перед работой вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения 10. В качестве газовой атмосферы при производстве порошков молибдена использовался аргон, аргон с добавкой 10 % об. азота, азот и азот с добавкой 5 % об. водорода. Давление рабочего газа в разрядной камере установки составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па. После получения проводилось пассивирование порошков медленным окислением компонентами воздуха.

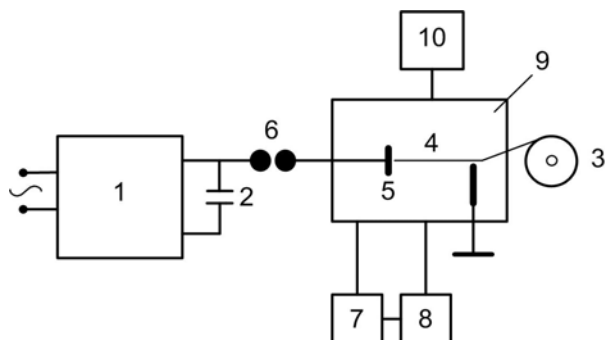


Рис. 2.3.1. Принципиальная схема установки УДП-4Г для производства нанопорошков методом ЭВП: 1 – источник питания; 2 – накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый проводник; 5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель нанопорошка; 8 – вентилятор; 9 – взрывная камера; 10 – система газового снабжения.

Измерение тока в контуре проводилось с помощью омического шунта и осциллографа С8-17. Напряжение на взрывающемся проводнике измерялось с использованием омического делителя напряжения. Коммутация накопителя энергии и взрываемых проводников проводилась с помощью управляемого разрядника. Электрический взрыв проводников осуществляли в режиме «быстрого взрыва» с бесконечной паузой тока или с дуговой стадией. Энергетические параметры электровзрыва регулировались путем изменения зарядного напряжения, величины зарядной емкости или длины взрываемого проводника. Величину удельной введенной в проводник энергии (e) изменяли от 0,8 до 1,0 энергии сублимации материала проводника (e_c), а энергию дуговой стадии (e_d) – от 0,2 до 1,6 e_c . Параметры электрического контура установки: емкость батареи конденсаторов – 2,32 мкФ; напряжение зарядки накопителя энергии – 19...29 кВ; индуктивность разрядного контура – 0,58 мкГн.

Для получения НП взрывали молибденовые проводники диаметром 0,3 и 0,2 мм, длиной 0,07 и 0,06 м. Содержание примесей металлов в молибденовом проводнике составляло ~ 0,4 мас. %

Полуколичественный фазовый анализ состава полученных порошков проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием $Cu_{K\alpha}$ – излучения медной трубки. Дисперсность и форму частиц определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840. Определение площади удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков осуществлялось с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Функции распределения частиц порошка по диаметру были получены с помощью анализатора «Mastersizer 2000». Химическую активность порошков исследовали с помощью термического анализа, включающего ТГ и ДТА (термоанализатор SDT Q-600 (США) Научно-аналитического центра Томского политехнического уни-

верситета). Анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 20...1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха.

2.3.2. Результаты и обсуждение

Для исследования влияния энергетических характеристик ЭВП на дисперсность получаемых порошков молибденовые проводники с диаметром 0,3 мм и длиной 0,07 м взрывали в атмосфере аргона. Регулирование энергии, введенной в проводник до его взрыва, и энергии дуговой стадии разряда осуществлялось за счет изменения зарядного напряжения. Условия получения порошков молибдена и значения площади удельной поверхности представлены в табл. 2.3.1.

Таблица 2.3.1.

Площадь удельной поверхности электровзрывных нанопорошков молибдена в зависимости от энергетических параметров

№	U , кВ	e/e_c	e_d/e_c	$S_{уд}$, м ² /г
1	29	0,8	1,6	3,30
2	19	0,9	0,2	2,50
3	24	0,9	0,8	2,55
4	21	1,0	0,4	2,37
5	27	1,0	1,1	3,15

Изменение зарядного напряжения в условиях проводимых экспериментов от 19 до 29 кВ существенно увеличило энергию, выделяемую в дуговом разряде: $e_d/e_c = 0,2...1,6$. Величина же удельной введенной в проводник энергии e/e_c в данных экспериментах менялась незначительно – от 0,8 до 1,0. Поэтому четкой зависимости дисперсности порошков от величины энергии, введенной в проводник в исследованном диапазоне энергий, установить не удалось.

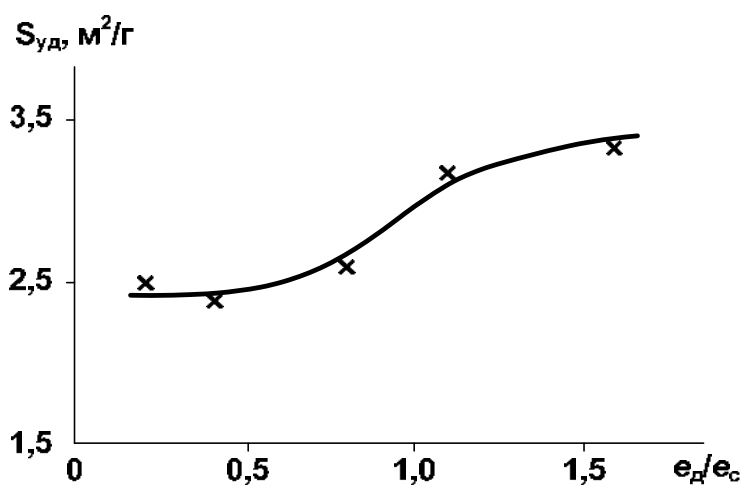


Рис. 2.3.2. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных нанопорошков молибдена от энергии дуговой стадии

На рис. 2.3.2 показана зависимость площади удельной поверхности порошков молибдена от энергии дуговой стадии разряда. Увеличение дисперсности порошков наблюдается при превышении энергии дуговой стадии $1,0 e_c$. Порошки молибдена с наибольшей площадью удельной поверхности ($S_{уд} = 3,3 \text{ м}^2/\text{г}$) получены для случая, когда энергия дуговой стадии принимала максимальное значение в условиях данного эксперимента – $1,6 e_c$.

Полученные порошки молибдена имеют трехмодальное распределение частиц по диаметру (рис. 2.3.3), характерное для всех электро-взрывных порошков, что связано с механизмом разрушения проводника и последующего охлаждения первичных продуктов ЭВП. Первый максимум соответствует диаметру частиц $0,11...0,12$; второй – $0,6...0,9$; третий – $3...8 \text{ мкм}$.

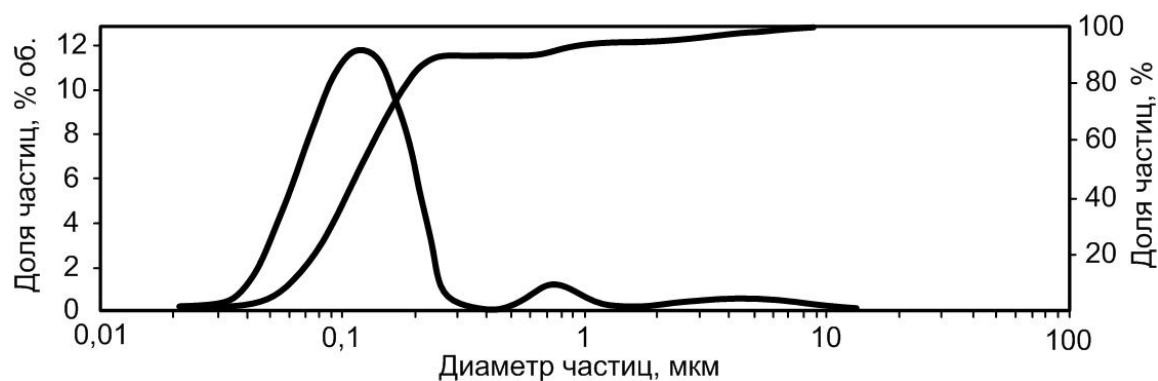


Рис. 2.3.3. Распределение по размерам частиц нанопорошка молибдена, полученного при ЭВП в аргоне при $e/e_c = 0,9$ и $e_d/e_c = 0,8$ (образец № 3, табл. 2.3.1)

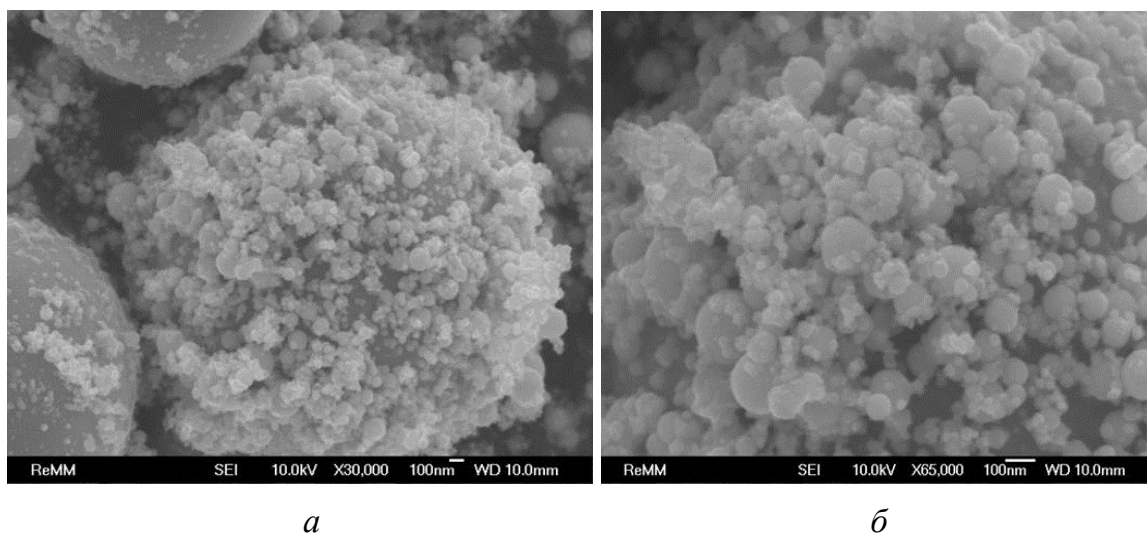


Рис. 2.3.4. Микрофотографии нанопорошка молибдена (образец № 3, табл. 2.3.1)

Анализ снимков, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что продукты электровзрыва молибденовых проводников представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму (рис. 2.3.4). Среди частиц микрометрового диапазона имеются частицы, диаметр которых меньше, чем 100 нм. Частицы нанометрового диапазона покрывают поверхность больших частиц и образуют индивидуальные агломераты.

Таким образом, результаты экспериментов подтверждают вывод, полученный при изучении продуктов электрического взрыва вольфрамовых проводников, что энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда, является параметром регулирования дисперсности порошков.

Для исследования влияния состава газа на дисперсность порошков молибдена проведены эксперименты по электрическому взрыву молибденовых проводников диаметром 0,2 мм и длиной 0,06 м в следующих средах: 1) аргон, 2) аргон с добавкой 10 об. % азота, 3) азот, 4) азот с добавкой 5 об. % водорода. Условия экспериментов и значения площади удельной поверхности полученных порошков представлены в табл. 2.3.2. Давление газа во всех случаях составляло $1,5 \cdot 10^5$ Па.

Таблица 2.3.2

Площадь удельной поверхности электровзрывных нанопорошков молибдена в зависимости от электрических параметров и состава газа во взрывной камере

№	U_0 , кВ	e/e_c	e_d/e_c	Газ	$S_{уд}$, м ² /г
1	12,4	0,6	0,6	Ar	3,4
2	12,4	0,7	0,5	Ar+10 об. % N ₂	3,5
3	12,4	0,7	0,5	N ₂	4,9
4	12,4	0,7	0,5	N ₂ +5 об. % H ₂	2,4

На рис. 2.3.5 показана зависимость площади удельной поверхности молибденовых порошков от состава газа. Порошки молибдена с наибольшей площадью удельной поверхности ($S_{уд} = 4,9$ м²/г) в условиях данного эксперимента получены при использовании в качестве окружающей среды азота. Данный результат объясняется формированием в процессе разлета и охлаждения первичных продуктов взрыва химического соединения, предположительно Mo₂N, на поверхности частиц молибдена, препятствующего слиянию частиц и увеличению их размеров. На рентгенограмме продуктов взрыва рефлексов, соответствующих нитридным фазам, не обнаружено.

Таким образом, добавки химически активных газов в инертный газ, а именно, использование азота в качестве окружающей среды при получении порошков в условиях электрического взрыва проводников позволяют добиться повышения их дисперсности на 44 %.

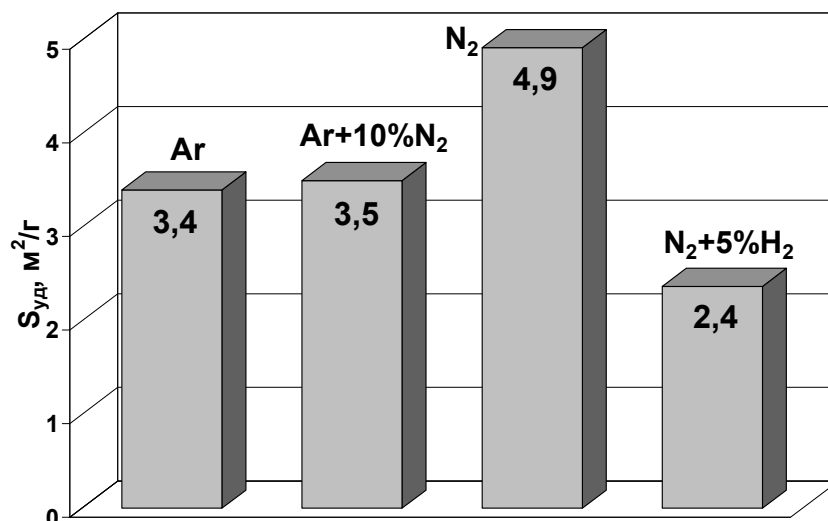


Рис. 2.3.5. Зависимость площади удельной поверхности электровзрывных нанопорошков молибдена от состава газовой среды во взрывной камере

По результатам проведенных экспериментов можно отметить, что уменьшение диаметра взрывающегося молибденового проводника с 0,3 до 0,2 мм при ЭВП в аргоне и давлении газа $1,5 \cdot 10^5$ Па не привело к существенному изменению дисперсности (табл. 2.3.3) при значительном снижении рабочего напряжения (с 29 до 12,4 кВ). Следовательно, порошки той же дисперсности можно получить при меньших энергозатратах.

Таблица 2.3.3

Площадь удельной поверхности электровзрывных нанопорошков молибдена в зависимости от диаметра взрывающегося проводника

№	d , мм	l , мм	U , кВ	e/e_c	e_d/e_c	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
1	0,3	70	29	0,8	1,6	3,3
2	0,2	60	12,4	0,6	0,6	3,4
3	0,2	60	15,1	0,8	1,1	3,5

Активность полученных порошков молибдена (образец № 1, табл. 2.3.2) определяли с помощью ДТА при нагревании в воздухе. Процесс окисления порошка протекал в две стадии с максимумами 441 °С и 517 °С (рис. 2.2.2) с увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – крупная фракция. При дальнейшем нагревании, начиная с 784 °С, наблюдался эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI). На термограмме НП молибдена при температуре ~ 307 °С наблюдался эффект выделения тепла (~ 8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре НП молибдена.

По результатам ДТА были рассчитаны параметры активности НП молибдена: температура начала окисления – 350 °С; степень окисленности – 42,3 %; максимальная скорость окисления – 0,007 мас.%/с; удельный тепловой эффект составляет 3299 Дж/г.

Таким образом, установлено, что при электрическом взрыве молибденовых проводников в газах и образовании сферических частиц дисперсность НП увеличивается с ростом энергии дугового разряда: согласно проведенным экспериментам при увеличении e_d/e_c от 0,2 до 1,6 площадь удельной поверхности возрастает с 2,4 до 3,3 м²/г.

Показано, что при замене аргона на азот во взрывной камере ($e/e_c = 0,7$; $e/e_d = 0,5$) получен НП молибдена с максимальной дисперсностью: площадь удельной поверхности достигает 4,9 м²/г. Азот является химически активной средой: на поверхности частиц образуются тугоплавкие нитриды, препятствующие укрупнению НЧ молибдена.

При нагревании НП молибдена в воздухе наблюдалось выделение запасенной энергии: тепловой эффект 8 кДж/моль при 280...340 °С не сопровождался изменением массы образца. Тепловой эффект связан с релаксационными процессами в структуре НЧ молибдена.

2.4. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников

Порошки вольфрама находят широкое применение в качестве добавок при изготовлении специальных сталей, основного компонента сверхтвердых и жаропрочных сплавов, используемых для производства режущего инструмента, штампов, работающих в условиях высоких температур и др. Существенное улучшение характеристик конструкционных материалов может быть достигнуто при использовании порошков нанодисперсного диапазона. Одним из перспективных методов получения НП металлов является ЭВП.

Применимость метода ЭВП для получения НП вольфрама была показана в работах [10]. Было установлено, что фазовый состав электровзрывных порошков вольфрама включает полиморфные модификации α -W и β -W, а поверхностный слой вольфрамовых частиц, образующийся при пассивировании в воздухе, состоит из оксида W₃O. Особенностью НП вольфрама, полученных методом ЭВП, является образование β -W. Эта фаза имеет пониженную рентгеновскую плотность (19,1 г/см³) в сравнении с α -W (19,3 г/см³). По данным работы, оксидный слой наиболее мелкой фракции порошка представляет собой хорошо окристаллизованный оксид W₃O, а более крупные частицы покрыты аморфным оксидным слоем, элементный состав которого близок к WO₂.

Содержание β -W в электровзрывных НП вольфрама достигает 30...40 мас. %. Повышение удельной введенной в проводник энергии вызывает рост содержания β -W, что объясняется увеличением скорости разлета продуктов ЭВП и, следовательно, скорости охлаждения разлетающихся продуктов взрыва. Это приводит к стабилизации высокотемпературной модификации β -W. В то же время в работах нет четких сведений о влиянии на характеристики вольфрамовых порошков состава окружающей газовой среды и энергии дуговой стадии [12].

2.4.1. Материалы и методики экспериментов

НП получали в опытно-промышленной установке УДП-4Г, электрическая схема которой показана на рис. 2.3.1. Основными элементами установки являлись: генератор импульсных токов, блок осциллографической регистрации разрядного тока в контуре и напряжения на взрываемом проводнике, разрядная камера. Накопитель энергии состоял из батареи конденсаторов ИК-100-0,25. Измерение тока в контуре проводилось с помощью омического шунта и осциллографа С8-17. Напряжение на взрывающемся проводнике измерялось с использованием омического делителя напряжения. Коммутация накопителя энергии и взрываемых проводников проводилась с помощью управляемого искрового разрядника, который запускался поджигающим импульсом, подаваемым с блока запуска. Электрический взрыв проводников осуществляли в режиме «быстрого взрыва» с бесконечной паузой тока или с дуговой стадией. Энергетические параметры электрического взрыва регулировались путем изменения зарядного напряжения, величины зарядной емкости или геометрическими характеристиками взрываемого проводника. Величина удельной введенной в проводник энергии (e) принимала значения от 0,4 до 1,5 e_c (e_c – энергия сублимации материала проводника), а энергии дуговой стадии (e_d) – от 0,7 до 1,7 e_c . Параметры электрического контура установки: емкость батареи конденсаторов 2,32 мкФ; напряжение зарядки накопителя энергии 15...30 кВ; индуктивность разрядного контура 0,58 мкГн.

Для получения НП взрывали вольфрамовые проводники диаметром 0,2 и 0,3 мм, длиной 50...80 мм. Содержание примесей металлов в вольфрамовом проводнике составляло ~ 0,4 мас. %

Полуколичественный фазовый анализ состава полученных порошков проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучения трубки. Дисперсность и форма частиц определялась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840. Определение площади удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков осуществлялось с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

2.4.2. Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что повышение энергии, введенной в проводник, приводит к увеличению дисперсности порошков, получаемых методом ЭВП. Для исследования влияния энергетических характеристик ЭВП на дисперсность НП вольфрама проволоочки взрывали в атмосфере аргона при давлении газа 1,5 атм. Условия получения порошков и значения площади удельной поверхности представлены в табл. 2.4.1.

Таблица 2.4.1

Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков вольфрама в зависимости от энергетических параметров

№	U , кВ	l , мм	e/e_c	e_a/e_c	$S_{уд}$, м ² /г
1	28	80	0,87	0,76	1,9
2	28	60	0,81	1,26	1,8
3	28	50	0,64	1,67	1,9
4	23	50	0,68	0,98	1,7
5	20	50	0,48	0,73	1,6

Анализ зависимости площади удельной поверхности порошков от введенной в проводник энергии и от удельной энергии дуговой стадии разряда показал, что к увеличению дисперсности приводит как повышение удельной введенной в проводник энергии, так и повышение удельной энергии дуговой стадии.

Следует отметить, что при одном и том же напряжении 28 кВ (табл. 2.4.1, образцы 1...3) уменьшение длины проводников с 80 до 50 мм приводит к относительно медленному уменьшению электрической энергии, введенной в проводник, и к интенсивному росту энергии дугового разряда. При этом площадь удельной поверхности порошков остается практически постоянной (1,8...1,9 м²/г). При постоянной длине проводников (50 мм) снижение напряжения, подаваемого на взрываемые проводники, с 28 до 20 кВ, приводит к уменьшению как энергии, введенной в проводник, так и энергии дуговой стадии. Площадь удельной поверхности порошков в этом случае также уменьшается с 1,9 до 1,6 м²/г.

По данным электронно-микроскопических исследований частицы порошков вольфрама имеют сферическую форму и негладкую поверхность. Наряду с частицами микронной фракции в порошках имеется фракция частиц, диаметр которых менее 100 нм. Мелкие частицы покрывают поверхность частиц микронных диаметров и образуют отдельные агломераты. Необходимо отметить, что все частицы представляют собой сферы, что указывает на прохождение их через жидкофазное состояние и на действие сил поверхностного натяжения.

Для исследования влияния состава газа на дисперсность порошков вольфрама эксперименты по электрическому взрыву вольфрамовых проводников различных диаметров были проведены в следующих средах: в атмосфере аргона, в аргоне с добавкой 10 об. % азота, в азоте и в азоте с добавкой 5 об. % H_2 . Условия экспериментов и значения площади удельной поверхности полученных порошков представлены в табл. 2.4.2. Давление газа во всех случаях составляло 1,5 атм, кроме образца 9, который был получен при ЭВП в среде азота при давлении 0,3 атм. Длина взрывааемых проводников – 60 мм.

Состав газа существенно влияет на дисперсность порошков. Так, использование азота в качестве окружающей среды при ЭВП диаметром 0,2 мм позволило получить порошки вольфрама с наибольшей площадью удельной поверхности. При электрическом взрыве проводников диаметром 0,3 мм в аргоне с добавкой азота также получены порошки высокой дисперсности.

Порошки вольфрама наибольшей дисперсности удалось получить, понизив давление азота до 0,3 атм. Площадь удельной поверхности порошков в этом случае составила $2,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 2.4.2

Площадь удельной поверхности электровзрывных порошков вольфрама в зависимости от состава газа во взрывной камере

№	d , мм	U , кВ	e/e_c	e_a/e_c	Газ	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
1	0,2	13,7	0,45	0,78	Ar	1,5
2	0,2	13,7	0,50	0,74	Ar + 10 об. % N_2	1,8
3	0,2	13,7	0,52	0,72	N_2	1,9
4	0,2	13,7	0,53	0,71	N_2 + 5 об. % H_2	1,9
5	0,3	22,9	0,35	1,12	Ar	1,9
6	0,3	22,9	0,35	1,13	Ar + 10 об. % N_2	2,4
7	0,3	22,9	0,69	0,82	N_2	1,7
8	0,3	22,9	0,67	0,84	N_2 + 5 об. % H_2	1,7
9	0,3	22,9	0,43	0,93	N_2 , 0,3 атм	2,6

Более высокая дисперсность НП при взрыве в азоте при пониженном давлении (образец 9, табл. 2.4.2) в сравнении с НП, сформировавшимися в аргоне (образцы 1 и 5, табл. 2.4.2) и в азоте (образцы 3 и 7, табл. 2.4.2), может объясняться влиянием пониженного давления во взрывной камере. При пониженном давлении плотность продуктов взрыва при разлете понижается быстрее, чем при взрыве в условиях повышенного давления, и вероятность коагуляции и спекания частиц уменьшается.

Таким образом, при электрическом взрыве вольфрамовых проводников в газах дисперсность конечных продуктов – НП – определяется соотношением длины, диаметра проводника, введенной в проводник энергии и энергии дуговой стадии. В исследованных диапазонах энергии площадь удельной поверхности продуктов взрыва слабо зависит как от величины введенной в проводник электрической энергии, так и от энергии последующей дуговой стадии и составляет $1,6 \dots 1,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве наиболее значимого параметра регулирования дисперсности может быть использовано понижение давления газа во взрывной камере до 0,3 атм и использование химически активных газов.

2.5. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков сплавов и интерметаллидов

Развитие техники и технологий постоянно требует новых материалов с необычными физико-химическими и физико-механическими свойствами. В этом плане значительный интерес представляют собой интерметаллические соединения (ИМС) – стехиометрические соединения между металлами. Некоторые ИМС обладают полупроводниковыми и сверхпроводящими, особыми магнитными и каталитическими свойствами, высокой твердостью, жаростойкостью. В последнее время интерес к интерметаллидам возрос у физиков-теоретиков в связи с обнаружением особенностей их кристаллической структуры – осей симметрии 5-го, 10-го порядка и т. д., что противоречит классическим представлениям кристаллографии. Проблема синтеза интерметаллидов в нанодисперсном состоянии является актуальной в связи с расширением областей их применения.

Обычно ИМС синтезируют путем длительного выдерживания расплавов металлов при определенных температурах или используют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При этом получают в лучшем случае грубодисперсные порошки интерметаллидов.

Технология ЭВП в инертных газах позволяет синтезировать ИМС и сплавы в нанодисперсном состоянии, что является существенным ее преимуществом. Процесс ЭВП характеризуется большой плотностью мощности энергии ($>10^{14} \text{ Вт/с}$) и быстрым нагревом ($>10^7 \text{ К/с}$) проводника до высоких температур ($>10^4 \text{ К}$). При синтезе ИМС из разнородных металлов для метода ЭВП не является препятствием тугоплавкость отдельных исходных металлов и большая разница в их температурах плавления и кипения.

Ранее были исследованы морфология, фазовый состав и динамика окисления порошков, полученных в различных условиях электрического взрыва латунных проволок. Было обнаружено, что частицы этих порошков являются фазово-неоднородными: поверхность частиц была покрыта оксидом цинка, содержание более тугоплавкого компонента (меди) возрастало от периферии частиц к их центру. В соответствии с известной закономерностью ЭВП увеличение введенной в проводник энергии сопровождалось ростом дисперсности порошков и увеличением доли исходной α -фазы латуни, обедненной цинком [13].

2.5.1. Материалы и методики экспериментов

Сущность метода получения НП сплавов и ИМС при использовании проводников из разнородных металлов (пары медь и алюминий, железо и алюминий) заключается в том, что во взрывную камеру подаются заготовки из металлов, химические соединения которых предполагается получить, и проводится их совместный электрический взрыв в инертной среде. В процессе разлета продукты взрыва смешиваются и реагируют между собой. Совместные взрывы проводников одинаковой длины проводили при их параллельном расположении. В случае разных длин проводников взрывали «жгут», когда на одну или несколько проволок из одного металла наматывали проволоку из другого металла с равномерным шагом намотки. В экспериментах изменяли: расстояние между проводниками при их параллельном расположении, соотношение масс взрываемых заготовок, энергию, введенную в систему проводников, и энергию дуговой стадии электрического взрыва.

Для исследования возможности образования интерметаллидов в условиях ЭВП из сплавов Cu–Ni использовали проводники диаметром 0,3 мм с содержанием никеля 45, 23, 12 и 6 мас. %. Образцы порошков получали при одном и том же зарядном напряжении, равном 24 кВ.

Взрывы проводили в среде аргона при давлении 200 кПа на опытно-промышленной установке, структурная схема которой показана на рис. 2.3.1. Анализ подвергали порошок, осевший в специальном сборнике и прошедший пассивирование в среде аргона с контролируемым напуском воздуха. При этом не допускали разогрева образца. Процесс пассивирования обычно заканчивался через 10 сут.

Фазовый и химический состав НП ИМС проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучения медной трубки и с помощью метода РФЭС (растровый электронный микроскоп JSM-840, режим микроанализа). Характерные размеры частиц определяли с помощью просвечивающего микроскопа ЭММА-4.

2.5.2. Результаты и обсуждение

Система Cu–Al

Данные РФА, микроанализа, а также сведения о размерах и форме частиц приведены в табл. 2.5.1. Согласно данным электронной микроскопии частицы НП имеют сферическую или сферическую с легкой огранкой форму. Дисперсность порошков находится в пределах от 0,02 до ед. мкм. Согласно данным просвечивающей микроскопии наблюдаются частицы трех видов – светлые; темные; с рыхлой поверхностью и более плотной центральной частью, с четкой границей раздела между ними. Слой рыхлой составляющей, вероятнее всего, связан с оксидно-гидроксидной оболочкой на поверхности частиц, образующейся при пассивировании НП в аргоне добавками воздуха. Наличие значительной доли оксида-гидроксида, по-видимому, связано с неустойчивостью полифазной системы, образовавшейся при ЭВП, т.к. возможно образование гальванопар, ускоряющих окислительно-восстановительные процессы при пассивировании.

Соотношение Cu : Al в проводниках для образцов 1–4 составило 31,78 : 68,22 (ат. %), а для образца 5 – 22,54 : 77,46 (ат. %). Из результатов микроанализа (площадь зондирования образца 300 мкм²) следует, что поверхностные и приповерхностные атомарные слои частиц обогащены медью (67,29...75,94 ат. % по сравнению с 31,78 ат. % в исходных проводниках). Это можно объяснить явлением конкурентной диффузии Al к центру частицы в процессе ее охлаждения, которая происходит с поверхности. Микронные частицы (площадь зондирования 10 мкм²) имеют преобладающее содержание как одного, так и другого компонента (образцы 1 и 3, табл. 2.5.1). Субмикронные частицы (площадь зондирования 0,5 мкм²) имеют более однородный состав вследствие их частичного формирования из паровой фазы и лучшего перемешивания компонентов. Низкое содержание меди в микронной частице (образец 3, табл. 2.5.1) по сравнению с частицами субмикронного диапазона объясняется случайным выбором и возможностью образования крупных капель размером до десятка мкм за счет конфигурационных концевых эффектов при ЭВП, что затрудняет перемешивание первичных продуктов взрыва и приводит к неоднородности состава конечных продуктов.

Таблица 2.5.1

Результаты микроанализа, фазовый состав и микроструктурные характеристики порошков, полученных при ЭВП в системе Cu–Al

№ образца	Расстояние между Cu и Al проводниками, мм	Состав поверхности частиц, ат. %			Фазовый состав по РФА
		Общий анализ порошка	Микронная частица	Субмикронная частица	
1	0	Cu–75,94 Al–22,49	Cu–91,85 Al–7,19	Cu–68,02 Al–30,36	Al, Cu, Cu ₉ Al ₄
2	100	Cu–77,47 Al–20,06	Cu–74,74 Al–23,30	Cu–72,29 Al–26,52	Al, Cu
3	5	Cu–67,29 Al–29,69	Cu–9,55 Al–89,90	Cu–74,93 Al–22,65	Al, Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl ₂
4	0	Cu–74,54 Al–23,35	Cu–69,28 Al–30,30	Cu–74,82 Al–22,05	Al, Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl ₂
5	0	Cu–67,45 Al–28,60	Cu–73,49 Al–23,77	Cu–65,28 Al–32,34	Al, Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl ₂

РФА дает интегральную картину образца при глубине зондируемого слоя несколько мм, тогда как методом РФЭС анализируется поверхностный и приповерхностный слои глубиной до 5 нм. Результаты РФА в зависимости от исходных параметров ЭВП – отношение энергии e , введенной в проводник до взрыва, к энергии сублимации материала проводника e_c (e/e_c), отношение энергии дуговой стадии e_d к энергии сублимации материала проводника e_c (e_d/e_c) и расстояния между алюминиевым и медным проводниками приведены в табл. 2.5.2. Из данных табл. 2.5.2 видно, что ИМС образуются при введенной энергии как менее энергии сублимации взрывааемых проводников (образец 1, табл. 2.5.2), так и более энергии сублимации (образцы 3–5, табл. 2.5.2). Увеличение e/e_c (от 1,0 до 1,5) при одновременном увеличении e_d/e_c (от 1,2 до 6,0) приводит к увеличению относительного выхода Cu₉Al₄ при неизменном выходе CuAl₂ (образцы 1 и 4, табл. 2.5.2). Увеличение расстояния между проводниками с 0 до 5 мм при введенной энергии, равной $(1,4–1,5)e_c$, и при $e_d/e_c = 6,0–6,1$ ведет к уменьшению выхода Cu₉Al₄ и к увеличению выхода CuAl₂ (образцы 3 и 4, табл. 2.5.2), а при расстоянии 100 мм ИМС в образцах не обнаружены (образец 2, табл. 2.5.2). При введенной энергии $1,5 e_c$ увеличение e_d/e_c способствует уменьшению выхода CuAl₂ (образцы 4 и 5, табл. 2.5.2).

Таблица 2.5.2

Состав продуктов, полученных при ЭВП в системе Cu–Al

№ образ-ца	Расстояние между Cu и Al проводниками, мм	e/e_c	e_d/e_c	Интенсивности 100 %-х рефлексов на рентгеновских рентгенограммах, %			
				Al	Cu	Cu ₉ Al ₄	CuAl ₂
1	0	1,0	1,2	31,8	42,0	100,0	23,9
2	100	1,4	6,0	31,0	100,0	–	–
3	5	1,4	6,1	73,2	100,0	93,6	26,4
4	0	1,5	6,0	39,0	30,7	100,0	16,6
5	0	1,5	2,1	46,9	40,1	100,0	44,2

Система Fe–Al

Железо и алюминий образуют интерметаллиды: FeAl₃, Fe₂Al₇, Fe₂Al₅, FeAl₂, FeAl, Fe₃Al. В табл. 2.5.3 приведены условия взрыва, результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и микроструктурные характеристики полученных НП. Согласно РФА фазовый состав продуктов ЭВП железных и алюминиевых проводников достаточно сложен и изменяется при окислении в воздухе, что затрудняет отнесение рефлексов на рентгенограммах к конкретным фазам. Вероятно, в продуктах ЭВП присутствуют несколько интерметаллидов: FeAl, FeAl₃, Fe₂Al₅, которые в воздухе окисляются уже при комнатной температуре. Согласно данным электронной микроскопии частицы образцов имеют сферическую форму, сильно агломерированы.

Таблица 2.5.3

Результаты микроанализа и микроструктурные характеристики порошков, полученных при ЭВП в системе Fe–Al

		e/e_c	e_d/e_c	Состав поверхности частиц, ат. %			Размер частиц, мкм
				Общий анализ порошка	Микронная частица	Субмикронная частица	
1	86/14	2,0	0,2	Al–49,7 Fe–40,3 W–5,9 Cu–4,0	Al–37,6 Fe–60,5 W–1,0 Cu–0,9	Al–58,2 Fe–36,0 W–4,3 Cu–1,5	0,02...3,0
2	86/14	0,7	1,3	Al–53,5 Fe–40,5 W–3,1 Cu–2,9	Al–80,8 Fe–18,1 W–0,2 Cu–0,9	Al–62,9 Fe–33,9 W–1,6 Cu–1,6	0,02...6,0
3	12/88	1,2	0,7	Al–2,8 Fe–94,4 W–1,2 Cu–1,1 Mn–0,4	Al–4,7 Fe–94,7 W–0,2 Cu–0,4 Mn<0,1	Al–2,6 Fe–95,9 W–0,4 Cu–1,1 Mn–0,1	0,02...5,0
4	24/76	1,2	0,5	Al–3,6 Fe–94,9 Cu–1,3 Mn–0,2	Al–3,5 Fe–95,2 Cu–1,1 Mn–0,3	Al–5,4 Fe–93,1 Cu–1,3 Mn–0,2	0,02...4,0
5	24/76	1,5	2,0	Al–4,4 Fe–89,9 Cu–5,74	Al–3,9 Fe–93,5 Cu–2,5 Mn–0,4	Al–8,3 Fe–59,7 Cu–1,6 Mn–0,4	0,02...4,0

Система Cu–Ni

РФА продуктов ЭВП из сплавов Cu–Ni с различным содержанием компонентов показал, что частицы содержат одну фазу – интер-металлид состава $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$. По данным РФЭС, соотношение Cu:Ni в поверхностных и приповерхностных слоях частиц изменяется, причем для частиц, полученных из проводников из сплавов Cu–Ni(6 %) и Cu–Ni(12 %), содержание никеля увеличилось, а для сплавов Cu–Ni(23 %) и Cu–Ni(45 %) соотношение Cu:Ni уменьшилось. При соотношении Cu:Ni ~ 4:1, как в интерметаллиде, состав поверхности будет соответствовать данным РФА НП и соотношению Cu:Ni в исходном проводнике. При образовании интерметаллида и при обогащении ($+\Delta[\text{Ni}]$) и при обеднении ($-\Delta[\text{Ni}]$) поверхностных слоев никелем избыточные количества меди, вероятно, находятся в центре частиц, и рентгеновское излучение после дифракции по крайней мере поглощается внешним слоем интерметаллида.

Таким образом, при совместном электрическом взрыве проводников из различных материалов или при взрыве проводников из сплавов образуются интерметаллиды определенного состава. Полученные порошки полидисперсны, содержат фракцию НЧ. Ранее неизвестных интерметаллидов для систем Cu–Al, Fe–Al и Cu–Ni не обнаружено.

Наибольший выход интерметаллидов наблюдается при максимальном перемешивании компонентов – первичных продуктов электрического взрыва, которое обеспечивается при тесном контакте взрываемых проводников. Поэтому целесообразно для получения с помощью электрического взрыва НП интерметаллидов использовать биметаллические проводники или сплавы.

Для изученных пар металлов увеличение введенной в проводник энергии и энергии дуговой стадии разряда приводит к росту выхода интерметаллидов.

2.6. Влияние состояния оксидно-гидроксидной оболочки на реакционную способность наночастиц алюминия

Выявление причин влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность вещества является одной из фундаментальных задач физикохимии твердого тела. Особые свойства веществ (оптические, механические, электрические, магнитные) в нанодисперсном состоянии в настоящее время привлекают интерес все большего круга исследователей. Известно, что НП металлов проявляют повышенную химическую активность по сравнению с компактными металлами и крупными промышленными порошками по отношению к водным растворам в процессах горения, спекания, СВС. Одной из главных про-

блем, с которой сталкиваются при изучении свойств НП, является стабилизация НЧ, что может быть достигнуто путем нанесения на их поверхность различного рода пассивирующих слоев. В наиболее простых случаях достаточным условием предотвращения быстрого окисления НЧ металлов и их самопроизвольного спекания является пассивирование в атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода. При этом происходит формирование на поверхности частиц оксидного слоя, толщина и структура которого определяются природой и дисперсностью металла, а также условиями процесса пассивирования (скорость увеличения парциального давления кислорода или напуска воздуха, присутствие паров воды, температура и др.). При дальнейшем хранении НП в условно герметичной упаковке происходит ряд процессов, среди которых можно указать увеличение толщины и изменение состава и структуры оксидного слоя частиц, агломерирование порошков, рекристаллизация металла. При исследовании реакционной способности НП указанные факторы зачастую не учитываются, хотя их влияние на закономерности протекания процессов с участием НП очевидно[14].

2.6.1. Материалы и методы исследования

В работе использовали пассивированные в воздухе НП алюминия (НПА), полученные при помощи электрического взрыва проводников в НИИ ВН при ТПУ. В эксперименте использовали свежеполученный образец (срок хранения менее 1 месяца), а также образцы, хранившиеся в условно герметичной упаковке в течение 1–3 лет.

Состав и структуру исходных образцов НПА и образцов, подвергнутых отжигу в воздухе при различных температурах, изучали при помощи РФА (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение). Параметры структуры металлического Al и его (гидр)оксидов определяли путем полнопрофильного анализа рентгенограмм. Долю металлического Al в образцах определяли по данным ДТА (термоанализатор Q 600), а также волюмометрическим методом по объему водорода, выделяющегося при обработке навески образца 30%-м раствором щелочи. Дисперсный состав и морфологию образцов НПА изучали при помощи растрового электронного микроскопа JSM-5500. Исследование структуры частиц НПА и состава их поверхностного слоя проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в режиме микроанализа (JEOL JEM-3010 с EDS-анализатором). Состав и состояние поверхностного оксидного слоя частиц НПА исследовали с применением ИК-спектроскопии (FTIR Nikolet 6700) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии (Scienta ESCA300).

Сорбционные свойства (гидр)оксидного слоя частиц НПА в суспензиях в воде и на фоне разбавленных растворов индифферентных электролитов (NaClO_4 , KCl) изучали методом потенциометрического титрования со стеклянным рН-электродом в качестве индикаторного и хлорсеребряным электродом сравнения. По данным титрования определяли точки нулевого заряда частиц НПА ($\text{pH}_{\text{тнз}}$) и рассчитывали константы кислотно-основных равновесий.

2.6.2. Обсуждение результатов

Характеристики электровзрывных НПА, использованных в работе (фазовый состав, структурные особенности металлического алюминия в составе НПА, дисперсность) описаны в ряде публикаций. Основываясь на данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, можно утверждать, что рентгеноаморфный оксидный слой на поверхности частиц НПА имеет толщину 3...8 нм (в зависимости от срока хранения), в слое наблюдаются отдельные участки упорядочения структуры. Судя по данным ИК-спектроскопии, оксидный слой содержит элементы структуры $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (байерита) и, возможно, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается характерными полосами поглощения в области 410...560 см^{-1} и 860...1000 см^{-1} соответственно (рис. 2.6.1), а также спектрами структурных гидроксогрупп в области 3640...3800 см^{-1} . Полоса поглощения в области 3300 см^{-1} свидетельствует о присутствии в оксидной оболочке НПА адсорбированной воды. В спектрах РФЭС, помимо максимумов энергий химических связей для металлического алюминия, соответствующих $\text{Al}2\text{p}_{3/2}$ (72,77 эВ) и $\text{Al}2\text{p}_{1/2}$ (73,18 эВ), присутствуют максимумы химического сдвига при 75,2 и 75,7 эВ, соответствующие Al^{+3} в бемите и байерите. По результатам термодесорбции, содержание адсорбированных компонентов (воды и газов) в исходных образцах НПА находится на уровне 3...5 мас. %.

Поверхность металлического алюминия при обычных условиях покрыта тонкой сплошной оксидной пленкой. Эта пленка двухслойна, прилегающий к металлу слой толщиной 2...4 нм аморфен и имеет относительно высокую плотность, равную 3,4 г/см^3 . Внешний слой менее плотен, содержит участки с упорядоченной структурой типа бемита или байерита (в зависимости от температуры и влажности атмосферы). Кроме того, внешний слой оксидной оболочки содержит адсорбированные газы и воду. Алюминий, лишенный оксидной пленки, является весьма активным металлом. При растворении в кислой и щелочной средах Al переходит в раствор в виде устойчивых ионных форм $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ соответственно. При взаимодействии с водой ($\text{pH} \rightarrow 7$) на поверхности металла образуются малорастворимые гидрок-

сидные формы с различной степенью гидратации, при температурах ниже 70 °С образуется гидроксид со структурой байерита ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), при более высоких температурах – преимущественно бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$).

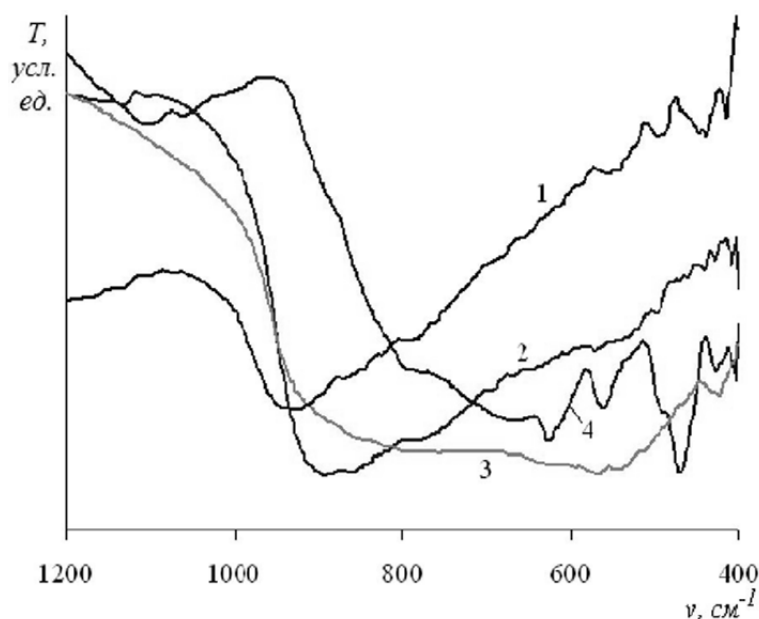
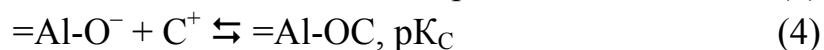
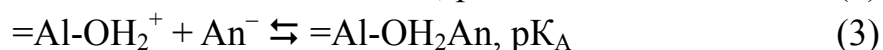
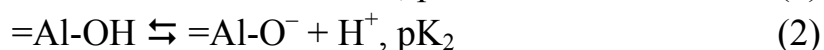
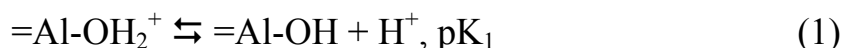


Рис. 2.6.1. Инфракрасные спектры поглощения электровзрывного НПА, пассивированного в воздухе (1), байерита (2), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4)

Изучение кинетических параметров и тепловых эффектов реакции взаимодействия НПА с водой показало, что в зависимости от срока хранения образцов НПА наибольшее изменение претерпевает продолжительность индукционного периода реакции. Для образца НПА со сроком хранения <1 мес $\tau_{\text{инд}}$ при 60 °С составляет 140 с для образца, хранившегося в течение 1 года – 500 с, тогда как кинетические параметры химической стадии реакции (V_{max} , k , E_a) в обоих случаях принимают близкие значения.

Результаты ИК-спектроскопии показывают, что значительных отличий в состоянии поверхности (интенсивность и положение полос поглощения структурных гидроксогрупп, адсорбированных молекул воды, связей Al-O-Al окисленных фаз) образцов НПА с разным сроком хранения не наблюдается. Очевидно, что одной из основных причин изменения $\tau_{\text{инд}}$ является динамика установления сорбционных равновесий на поверхности частиц НПА в среде растворов. Подтверждением этого является изменение $\tau_{\text{инд}}$ при проведении реакции на фоне индифферентных электролитов различной концентрации. Так, в 0,01...0,10 М растворах NaClO_4 и KCl происходит увеличение продолжительности индукционного периода в среднем на 150 с для одного и того же образца НПА по сравнению с $\tau_{\text{инд}}$ в отсутствие электролита. В присутствии индиффе-

рентного электролита в растворе, помимо смещения сорбционных равновесий на границе (гидр)оксидный слой/раствор и изменения величины заряда поверхности частиц НПА, происходит изменение растворимости компонентов оксидной оболочки, а также конденсированных продуктов реакции. Результаты потенциометрического титрования суспензий НПА в воде и 0,01...0,10 М растворах NaClO₄ и KCl показали, что величины рН_{тнз} суспензий со сроком хранения <1 мес. электро-взрывных НПА составляют в среднем 6,0...6,3 в воде и 6,4...6,8 в электролитах. С увеличением срока хранения НПА величины рН_{тнз} смещаются в щелочную область, что свидетельствует об изменениях сорбционных характеристик оксидного слоя с течением времени. Найденные нами значения рН_{тнз} отличаются от таковых для γ-Al₂O₃ и кристаллических форм гидроксидов (байерита и гиббсита), для которых рН_{тнз} принимает значения 8,3...9 и близко к рН_{тнз} α-Al₂O₃, равному 6,4...6,8. Судя по этим данным, с течением времени происходит изменение фазового состава тонкого поверхностного слоя оксидной оболочки частиц НПА, в котором доля байерита несколько увеличивается. При этом оксидный слой приобретает более основные свойства, чем оксидный слой свежеполученных НПА. Смещение рН_{тнз} в растворах электролитов связано со способностью (гидр)оксидов Al специфически адсорбировать анионы, особенно галогенид-ионы, что приводит к изменению заряда поверхностного слоя частиц. С использованием 2-рК-модели кислотно-основных равновесий на границе раздела (гидр)оксид/раствор можно составить систему равновесий:



Равновесия (1, 2) обуславливают формирование определенного заряда на поверхности оксида в воде, равновесия (3, 4) устанавливаются в растворах электролитов и характеризуют специфическую адсорбцию ионов. На основе данной модели можно сделать следующие заключения. На поверхности НПА с коротким сроком хранения преобладают кислотные центры, в воде поверхность частиц НПА несет незначительный отрицательный заряд за счет смещения равновесия (2) вправо. При хранении оксидная оболочка частиц НПА адсорбирует пары воды, происходит ее гидроксилирование с образованием фазы байерита. При этом концентрация кислотных центров на поверхности (гидр)оксидной оболочки уменьшается, и в среде раствора поверхность частицы НПА несет незначительный положительный заряд за счет смещения равновесий (1, 2) влево. В при-

сутствии индифферентных электролитов устанавливаются равновесия (3, 4) в зависимости от заряда поверхности частицы, причем анионы, образующие комплексы (или малорастворимые продукты), сорбируются специфически.

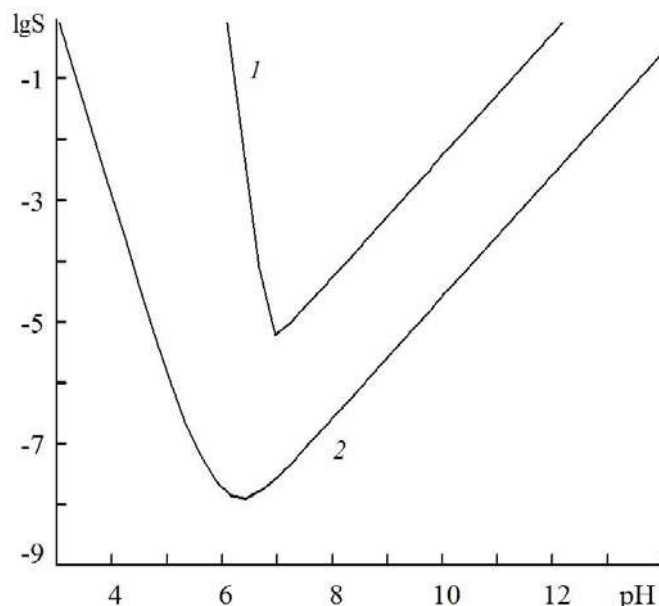
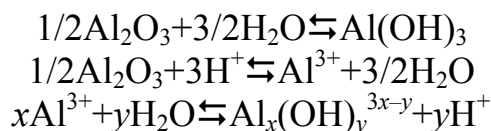


Рис. 2.6.2. Расчетные зависимости растворимости аморфного $Al(OH)_3$ (1) и кристаллического $\alpha-Al(OH)_3$ (2) от pH-среды

Помимо влияния сорбционных процессов, в период индукции реакции НПА с водой протекают процессы гидратации и частичного растворения поверхностного (гидр)оксидного слоя с образованием равновесных при данных условиях ионных и молекулярных форм, образующих насыщенный раствор в приповерхностном слое частиц Al. Проведен расчет растворимости различных форм (гидр)оксидов Al с использованием констант равновесия и произведений растворимости базы данных на основе схемы растворения с учетом образования полиядерных ионов:



где x принимает значения от 2 до 13, y – от 2 до 24. Результаты расчета показывают, что наиболее растворимым является аморфный $Al(OH)_3$ ($S_{\min} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л при 25 °C и pH = 6,44, рис. 2.6.2, зависимость 1); его растворимость существенно повышается при возрастании ионной силы раствора и повышении температуры. Например, при $I = 1$ М и pH = 7 $S = 0,026$ моль/л, $S_{\min} = 2,88 \cdot 10^{-5}$ при pH = 7,55. Отсюда видно, что минимум растворимости аморфного $Al(OH)_3$ при повышении ионной силы

смещается в щелочную область. Растворимость кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} = 6,3$ составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что на 3 порядка ниже, чем аморфного (рис. 2.6.2, зависимость 2); увеличение ионной силы существенно образом не сказывается на растворимости кристаллического гидроксида.

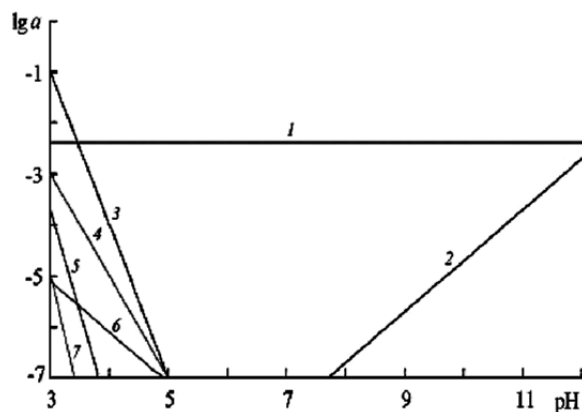


Рис. 2.6.3. Расчетные зависимости активности равновесных форм, образующихся при растворении в воде кристаллического гидроксида алюминия, от pH ($I = 0,1\text{M}$; $t = 25^\circ\text{C}$; активность кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$ принята за единицу)

Согласно расчетным данным, среди равновесных молекулярных и ионных форм, образующихся при растворении кристаллического гидроксида алюминия в воде, наибольшую активность в интервале pH от 4 до 12 имеет аморфный гидроксид Al (рис. 2.6.3). Смещение pH в область кислотных растворов приводит к увеличению активности катионов Al^{3+} , в область щелочных растворов — активности анионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Полученные данные позволяют сделать вывод о большей термодинамической устойчивости (при стандартных условиях) аморфного гидроксида Al в нейтральной среде в системе, содержащей различные формы (гидр)оксидов Al . В литературе имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о переходе различных фаз оксидов и гидроксидов Al в среде раствора в аморфную и затем в кристаллические формы $\text{Al}(\text{OH})_3$. Таким образом, кроме формирования заряда на поверхности оксидной оболочки частиц НПА в среде раствора за счет установления сорбционных равновесий, в течение индукционного периода реакции НПА с водой происходит переход различных форм (гидр)оксидов Al в аморфную форму с последующим ее растворением (при повышении температуры) или кристаллизацией.

Изменение фазового состава (гидр)оксидной оболочки частиц Al образца НПА с коротким сроком хранения проводили путем отжига НПА в воздухе при температурах $150 \dots 550^\circ\text{C}$. Результаты РФА

отожженных образцов показывают, что в интервале температур 150...300 °С изменений фазового состава НПА не происходит, при этом кристаллические фазы оксидов не обнаружены (рис. 2.6.4). В интервале температур 400...550 °С на поверхности частиц НПА происходит образование слоя фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.6.4). Изучение взаимодействия отоженных образцов с водой при 60 °С показало, что продолжительность индукционного периода и максимальная скорость реакции для образцов, отоженных при 150...300 °С, практически не изменяются; для образцов, отоженных при 400...550 °С, продолжительность индукционного периода проходит через максимум и для $t = 550$ °С принимает значение, близкое к таковому для неотоженного образца, максимальная скорость реакции уменьшается с 0,0026 до 0,0005 с^{-1} (для неотоженного образца $v_{\text{max}} = 0,0031 \text{ с}^{-1}$). Степень превращения Al при этом составляет 93 % для неотоженного образца; 86...90 % для образцов, отоженных при 150...300 °С. При отжиге НПА при 550 °С степень превращения в реакции с водой составляет 38 %.

Влияние температуры отжига НПА на кинетические параметры процесса взаимодействия их с водой можно объяснить следующим образом. При температурах 150...200 °С состав и структура (гидр)оксидной оболочки частиц не претерпевает значительных изменений, примеси возможных гидроксидных форм (байерита), входящих в состав оболочки, в данном интервале температур относительно устойчивы и заметному разложению за время отжига НПА не подвергаются. При этом процессы окисления Al протекают в незначительной степени, что также подтверждается результатами ДТА НП Al при нагревании их в воздухе (начало интенсивного окисления при 480 °С). В интервале температур 200...300 °С происходит разложение гидроксидных форм (температура начала разложения байерита составляет 220 °С по данным ДТА твердых продуктов реакции НПА с водой) с образованием бемита и затем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При 550 °С проходит окисление мелкой фракции частиц Al (по результатам ДТА, масса навески НПА при данной температуре увеличивается на 25 %), а также рост толщины оксидного слоя на поверхности частиц Al крупной фракции, при этом образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученный в таких условиях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает высокой пористостью и повышенной реакционной способностью по отношению к растворам. Таким образом, дегидратация и разложение гидроксидных ортоформ (байерит) приводит к образованию более плотных метаформ (бемит), что обуславливает увеличение $\tau_{\text{инд}}$ в 1,5 раза для образцов, отоженных при 150...200 °С; дальнейший отжиг при 400...550 °С приводит к образованию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не обладающего защитной функцией по отношению к окислению Al в воде, что обуславливает уменьшение $\tau_{\text{инд}}$. Уменьшение

величины v_{\max} при повышении температуры отжига связано с уменьшением доли частиц мелкой фракции за счет окисления кислородом воздуха, а также изменением структуры металлического Al, что в целом приводит к снижению реакционной способности образцов.

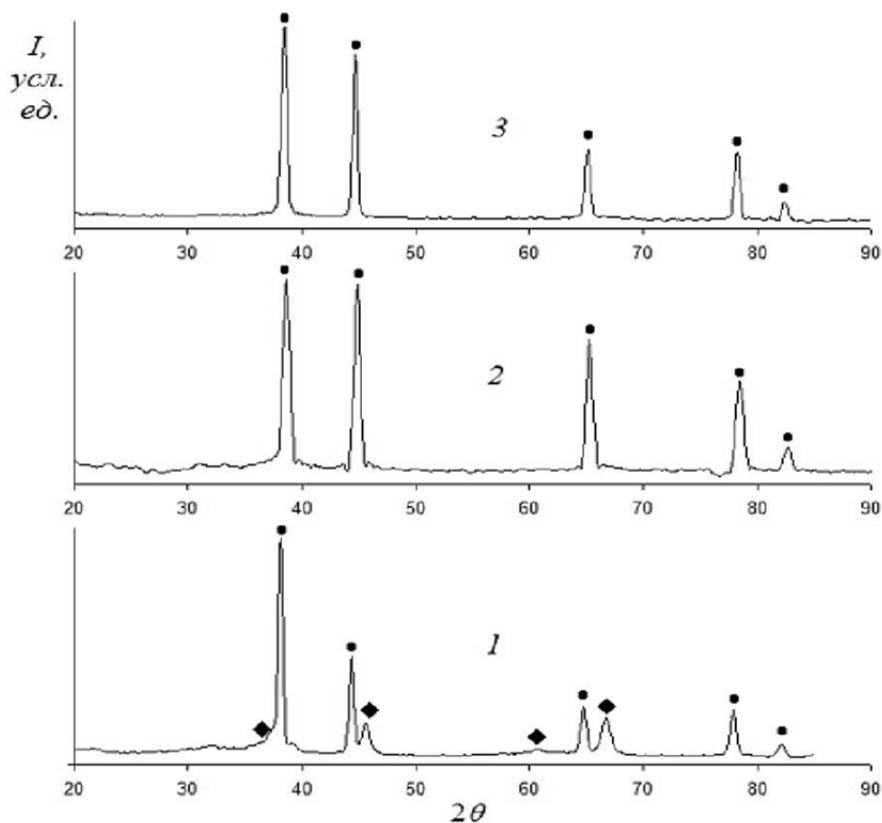


Рис. 2.6.4. Рентгенограммы образцов НПА, подвергнутых отжигу в воздухе в течение 1,5 часов при температурах, °C: 1) 550; 2) 350; 3) без отжига. Условные обозначения фаз: • – Al; ♦ – γ - Al_2O_3

Следовательно, рентгеноаморфная (гидр)оксидная оболочка частиц электровзрывных НП алюминия, пассивированных в воздухе, содержит области упорядочения со структурами бемита и байерита. Продолжительность индукционного периода взаимодействия НПА с водой определяется толщиной этой оболочки. При этом значения максимальной скорости реакции с водой для образцов НПА, хранившихся 1–3 года, близки.

Отжиг НПА в интервале температур 150...550 °C приводит к дегидратации байерита в составе оболочки с образованием бемита и дальнейшему формированию фазы γ - Al_2O_3 . Изменение фазового состава поверхностного слоя при различных температурах отжига НПА, а также изменение соотношения доли частиц Al мелкой и крупной фракции в результате окисления и изменения структуры металла, влияет на продолжительность индукционного периода и величины максимальной скорости реакции взаимодействия НПА с водой.

2.7. Исследование процесса окисления электровзрывного нанопорошка вольфрама в воздухе

Известно, что металлические НП, полученные с помощью ЭВП, имеют повышенную химическую активность при нагревании в сравнении с порошками, синтезированными в равновесных условиях (испарение-конденсация, механохимический синтез, золь-гель методы и т. д.). Повышенная реакционная способность электровзрывных НП металлов связана с их метастабильностью и энергонасыщенностью: образование НП вольфрама при ЭВП происходит в сильно неравновесных условиях. ЭВП характеризуется длительностью процесса взрыва 1...3 мкс, температурой плазмы $\sim 10^4$ К, средней скоростью охлаждения частиц, достигающей 10^9 К/с, и удельной энергией, введенной в проводник $e/e_c \sim 1$ МДж/кг (e/e_c – отношение электрической энергии разрядного контура к энергии сублимации проводника). Электровзрывные металлические НП пассивирования обладают повышенным содержанием металла в частицах. Формирование оксидных пленок на частицах происходит в процессе пассивирования НП вольфрама медленным окислением воздухом непосредственно после их получения во взрывной камере. Литературные данные, касающиеся образования покрытий на поверхности НЧ при пассивировании, посвящены, в основном, активным металлам (алюминий, титан, железо), в то же время механизм окисления компактного вольфрама изучен достаточно подробно [15].

2.7.1. Экспериментальные результаты

Получение нанопорошка вольфрама

Получение НП вольфрама осуществлялось с помощью метода ЭВП с использованием установки УДП-4Г (рис. 2.3.1), предназначенной для полупромышленного получения НП металлов. НП вольфрама был получен в аргоне ($P = 1,5$ атм), при этом удельная введенная в проводник энергия составляла $e/e_c = 1,1$, напряжение, емкость и индуктивность разрядного контура составляли 22 кВ, 2,2 мкФ и 0,35 мкГн соответственно. Длина взрываемого отрезка проводника – 37 мм, а его диаметр – 0,2 мм. Частота взрывных импульсов 0,8 Гц.

Пассивирование нанопорошка вольфрама

Непосредственно после получения порошков в установке УДП-4Г, стальной контейнер с собранным НП вольфрама (массой ~ 100 г после ~ 970 взрывов) был помещен в герметичный бокс, заполненный аргоном (концентрация воздуха $\sim 0,1$ об. %) при комнатной температуре. НП пе-

риодически перемешивали в течение 25 ч, при этом концентрация воздуха в пассивационном боксе поддерживалась постоянной.

Анализ пассивированного порошка

ДТА НП осуществляли с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 D (Венгрия) до 1300 °С в атмосфере воздуха. РФА образцов проводили с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения с использованием дифрактометра Rigaku MAX-B (Япония) в диапазоне углов $2\theta = 30\text{--}120^\circ$. График распределения частиц НП по размерам был получен с помощью анализатора Malvern Instruments Mastersizer 2000 (Великобритания). НП предварительно суспендировали в безводном этаноле и обрабатывали ультразвуком (200 Вт, 22 кГц) для разрушения агрегатов частиц в течение 15 мин перед проведением анализа. Просвечивающую электронную микроскопию НП проводили с помощью микроскопа Hitachi H-8100 (Япония). Приготавливали суспензию НП в этаноле, которую затем высушивали в воздухе перед проведением анализа. РФЭС НП проводили с использованием приставки для сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6500 F (Япония). Образцы НП предварительно приклеивали на токопроводящую фольгу, затем на НП напыляли пленку золота. Энергия связи электронов была определена по стандарту C1s (284,5 эВ). Все результаты экспериментов были статистически обработаны.

2.7.2. Обсуждение результатов

Повышенное давление аргона при получении НП приводило к его адсорбции на поверхности частиц. Адсорбированный аргон предотвращает контакт частиц и их спекание в начальный момент до разгерметизации установки и извлечения НП. В начальный момент после получения НП вольфрама содержал $\sim 3\text{--}4$ мас. % адсорбированных газов. Хотя энтальпия образования WO_3 относительно высока $\Delta_f H^\circ(\text{WO}_3) = -836$ кДж/моль, для электровзрывного НП вольфрама не допускали саморазогрева в процессе пассивирования, как это имело место в случае с НП алюминия ($\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -837,5$ кДж/моль, что сравнимо с теплотой образования WO_3). Наиболее вероятной причиной отсутствия саморазогрева является образование на поверхности металлических частиц оксида с пониженным содержанием кислорода и энтальпией образования и его медленное дальнейшее доокисление до высшего оксида. Длительность периода пассивирования для НП вольфрама составляла ~ 25 ч, что в два раза меньше, чем время, необходимое для пассивирования алюминиевого НП. Окончание периода пассивирования определяли по прекращению реакции с воздухом (стабилизация давления газовой смеси ($\text{Ar} + 0,1$ об. % воздух) в пассивационном боксе).

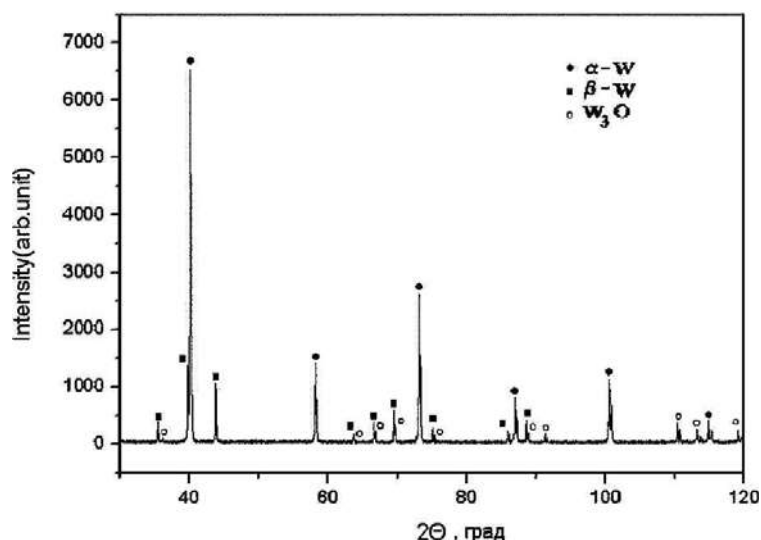


Рис. 2.7.1. Рентгенограмма нанопорошка вольфрама
($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ нм}$)

По данным РФА (рис. 2.7.1), частицы пассивированного НП вольфрама содержат 3 фазы: α -W, β -W и W_3O . Образование β -W является особенностью для НП вольфрама, полученного методом ЭВП. β -W имеет пониженную плотность ($19,1 \text{ г/см}^3$) в сравнении с α -W ($19,3 \text{ г/см}^3$). В соответствии с данными [11], наиболее мелкая фракция электро-взрывного НП вольфрама содержит больше β -W (по данным РФА). В работе НП вольфрама (образец был получен при $e/e_c = 0,49$) был разделен на 3 фракции с площадью удельной поверхности, равной $15,4 \text{ м}^2/\text{г}$, $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Содержание β -W в наиболее мелкой фракции составляла 43 мас. %. Образец, имевший площадь удельной поверхности, равную $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$, содержал следы β -W, а образец с самой низкой дисперсностью состоял полностью из α -W. Возможная причина такого распределения β -W в порошках различных фракций – более высокая скорость охлаждения мелкой фракции во время взрыва и стабилизация кристаллической решетки с пониженной рентгеновской плотностью.

Рефлексы W_3O , зафиксированные на рентгенограмме (рис. 2.7.1) принадлежат, вероятно, поверхностному пассивирующему оксидному слою. Но, по данным РФЭС (анализируемая поверхность порошка $\sim 4000 \text{ мкм}^2$), содержание кислорода в поверхностном слое было выше, чем для W_3O (массовое отношение $[\text{W}]/[\text{O}] = 34,5$). Расчет по данным РФЭС показал, что состав поверхностного слоя близок к $\text{WO}_{1,6}$ (отношение $[\text{W}]/[\text{O}] = 7,1$), т. е. содержание кислорода в оксиде несколько меньше, чем для WO_2 (отношение $[\text{W}]/[\text{O}] = 5,8$). По-видимому, хорошо окристаллизованный оксид W_3O покрывает наиболее мелкую фракцию частиц, а более крупные частицы покрыты аморфным оксидным слоем, молекулярный состав которого близок к WO_2 .

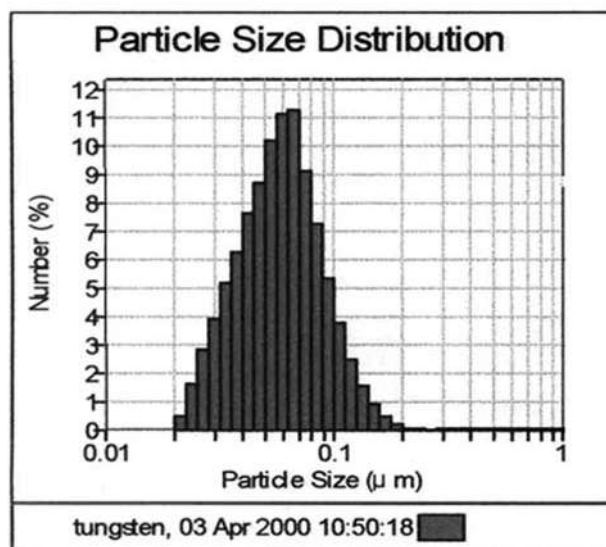


Рис. 2.7.2. Распределение частиц по диаметру нанопорошка вольфрама

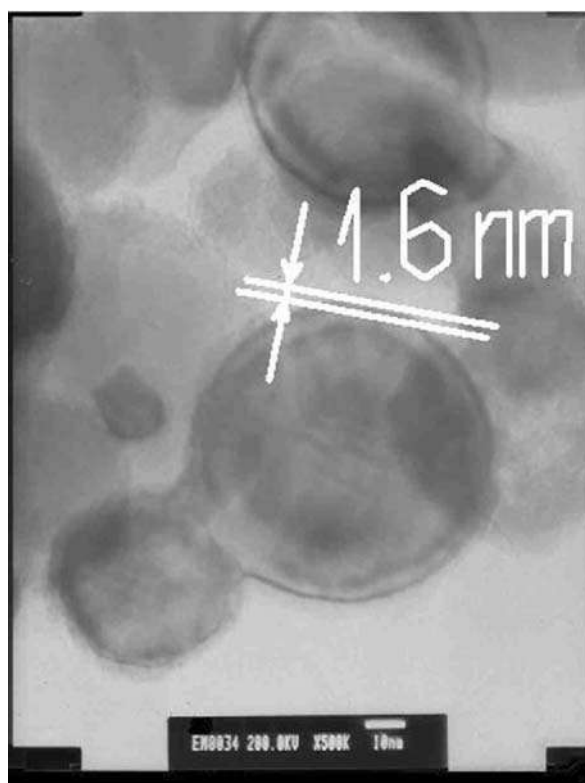


Рис. 2.7.3. Микрофотография нанопорошка вольфрама, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Пассивированный НП вольфрама имеет относительно узкое распределение частиц по размерам в диапазоне 0,02...0,2 мкм с максимумом 0,06 мкм (рис. 2.7.2), что согласуется с фотографиями, полученными с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 2.7.3). Форма частиц НП вольфрама близка к сферической с гладкой поверхно-

стью. Расчетная толщина оксидной оболочки составляет 0,8 нм для частиц с $a_s \sim 79$ нм (вычислено исходя из значения площади удельной поверхности, равной $3,9 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержания металлического вольфрама 95,5 мас. % в пассивированном НП), что значительно меньше реальной толщины (1,6 нм, рис. 2.7.3).

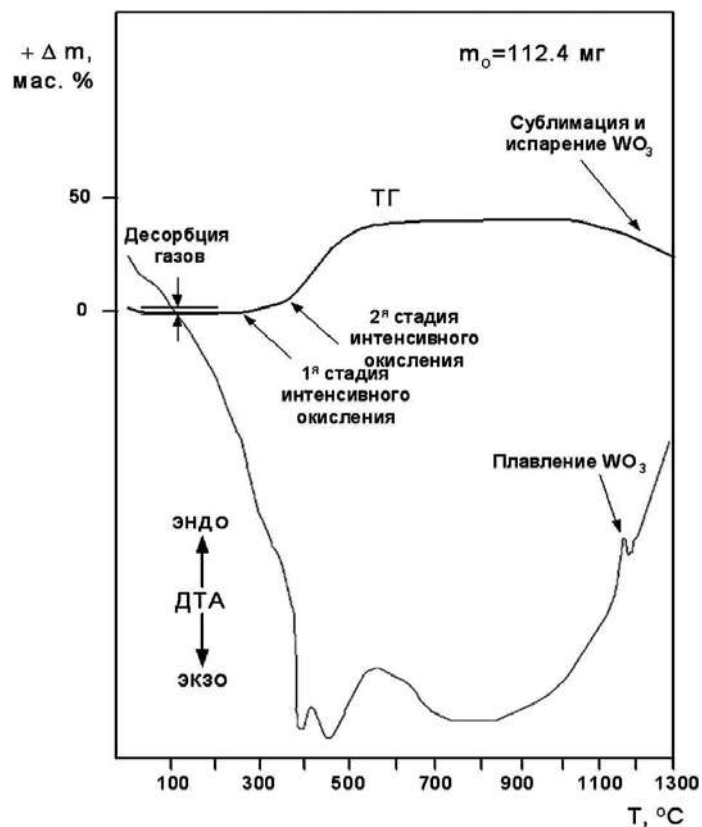


Рис. 2.7.4. Термограмма нанопорошка вольфрама: (скорость нагрева 15 град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

На рис. 2.7.4 представлены зависимости ДТА и ТГ, полученные при неізотермическом нагреве НП вольфрама (15 град/мин) в воздухе до 1300 °C. Десорбция газов (снижение массы на 2,2 % по ТГ-зависимости) наблюдалась при нагревании НП вольфрама от комнатной температуры до 280 °C. Экзотермический процесс на зависимости ДТА начинается с самого начала нагревания (рис. 2.7.4). Возможно, десорбция газов сопровождается окислением, как и в случае НП алюминия. С 280 °C начинается первая стадия интенсивного окисления НП вольфрама и продолжается до 360 °C (увеличение массы на зависимости ТГ и экзоэффект на зависимости ДТА). Среднемассовая скорость окисления образца на первой стадии интенсивного окисления по поглощению O_2 составляет 0,6 мг $\text{O}_2/\text{мин}$. Количественный РФА позволил определить состав окисленного после первой стадии НП: $\alpha\text{-W}$ (81,0 мас. %) и W_3O (19,0 мас. %). Эта стадия окисления соответствует реакции наиболее мелкой фракции НП

вольфрама с кислородом, что согласуется с данными РФА: β -W полностью окисляется (рефлекс β -W не обнаружены). Вторая стадия окисления вольфрама продолжается до 540 °C (рис. 2.7.4). Среднемассовая скорость окисления на второй стадии 1,1 мг O₂/мин. В конечных продуктах окисления до 740 °C присутствует фаза WO₃ и не был обнаружен металлический вольфрам. Содержание металлического вольфрама в исходных НП, вычисленное по ТГ-зависимости составило, 95,5 мас. %. Продукты полного окисления НП вольфрама состояли из лимонно-желтого WO₃, сублимация которого начинается при 1020 °C (уменьшение массы по ТГ-зависимости). Для компактного WO₃ температура сублимации ниже ($T_{subl} = 900$ °C). Плавление WO₃ происходит в данном случае при значительно более низкой температуре (1140 °C, рис. 2.7.4), чем для компактного WO₃ (1473 °C).

Таким образом, химические процессы при окислении электро-взрывного НП вольфрама по данным ДТА, ТГ и РФА представлены на рис. 2.7.5.



Рис. 2.7.5. Схема процессов в нанопорошке вольфрама при нагревании в воздухе

Для исследования термостабильности НП вольфрама к окислению влажным воздухом НП нагревали в условиях 70 % влажности до 60 °С и 120 °С в течение 24 ч. В таких условиях содержание металла при нагревании снижается: при выдержке в условиях 70 % влажности в течение 24 ч при 60 °С в НП осталось 95,3 мас. % металлического вольфрама, а при 120 °С – 92,5 мас. %.

Металлические частицы НП вольфрама, полученные методом ЭВП, имеют сферическую форму, гладкую поверхность и диаметр менее 0,2 мкм. Взрыв вольфрамового проводника приводит к формированию фазы β -W в наиболее мелких частицах наряду с α -W. Толщина оксидной пленки на частицах НП вольфрама составляет ~2 нм. Оксидный слой НП вольфрама представляет собой фазу кристаллического W_3O для наиболее мелкой фракции НП, а для больших частиц он близок к аморфному WO_2 . НП вольфрама удерживает на своей поверхности до 4 мас. % адсорбированных газов. Температура начала интенсивного окисления в воздухе для НП вольфрама – 280 °С.

2.8. Действие лазерного излучения и нагрева на нанопорошки железа, никеля и меди в воздухе

В настоящее время в порошковой металлургии используются в основном порошки, частицы которых имеют характерный размер более 10 мкм. При переходе от микронных порошков к субмикронным (<1 мкм) структурные характеристики частиц резко изменяются. Наиболее существенные изменения структуры и свойств происходят, если диаметр частиц ≤ 100 нм. Доля атомов на поверхности частиц становится сравнимой с долей атомов в объеме частиц. Кривизна поверхности начинает оказывать влияние на реакционную способность НЧ.

НП используют, например, в качестве катализаторов горения энергетических смесевых составов. С этим связана необходимость разработки методов диагностики совместимости НП с компонентами смесей и их устойчивости при нагревании в воздухе.

От других НП электровзрывные НП металлов отличаются своими необычными свойствами: очень низкой температурой спекания, высокой химической активностью при нагревании, наличием избыточной (запасенной) энергии.

Расширение областей применения НП металлов требует исследования их различных характеристик и свойств. В частности, практически не изучено взаимодействие лазерного излучения и влияние нагрева на НП.

При уменьшении размеров частиц промышленных порошков металлов до 1 мкм их цвет не изменяется. Но если диаметр частиц стано-

вится меньше 0,1 мкм, то цвет таких НП становится серым или черным. Это означает, что порошки черного цвета поглощают излучение во всем диапазоне видимого спектра. Интерес представляло изучение действия лазерного излучения в ИК-диапазоне на НП металлов.

Установление закономерностей химических превращений электро-взрывных НП металлов под действием лазерного излучения и термического нагрева в воздухе при нормальном давлении является актуальной проблемой [15].

2.8.1. Материалы и методики эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны НП, полученные с помощью электрического взрыва металлических проводников в среде аргона на установке УДП-4Г: железо, никель и медь.

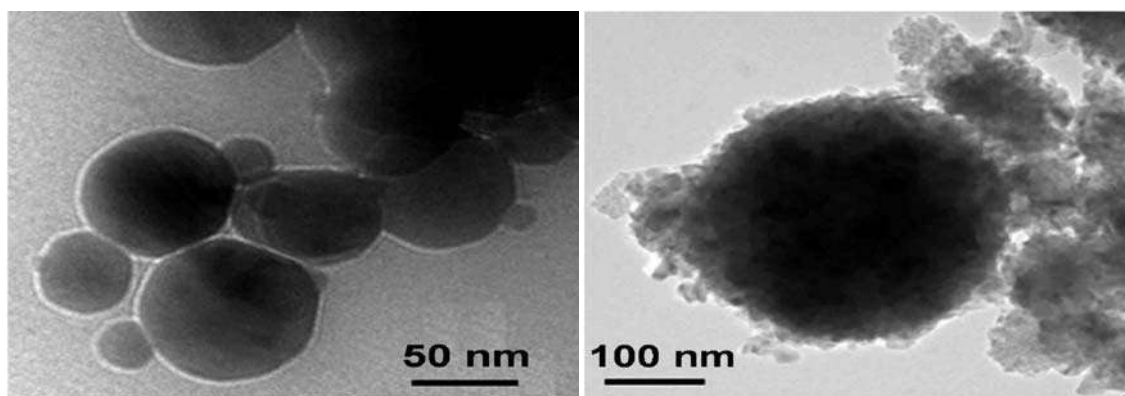
Полученные НП являются полидисперсными системами. После пассивирования медленным окислением в воздухе они стабильны в воздухе при комнатной температуре, но проявляют высокую реакционную способность при нагревании. Частицы электровзрывных НП, как правило, имеют сферическую форму, распределение частиц по размерам – трехмодально, средне-поверхностный диаметр частиц – 100...120 нм (рис. 2.8.1, а).

Можно выделить еще одно отличие НП от грубодисперсных порошков. Было установлено, например, что критерий Пиллинга–Бедвордса для НП меди не выполняется, что связано с особым состоянием НЧ (кривизной поверхности, термодинамическим состоянием оксидных фаз). Образующиеся при окислении оксиды меди кристаллизуются и образуют нанокристаллы размером 4...7 нм (рис. 2.8.1, б). При этом сплошность оксидной оболочки нарушается.

Физико-химические свойства исходных НП были определены по данным ДТА (термоанализатор Setaram, нагрев до 800 °С со скоростью 10 град/мин в воздухе); и РФА (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение). Для количественной оценки реакционной способности исследуемых НП были использованы четыре параметра химической активности:

- температура начала окисления, $T_{\text{н. о.}}$, °С;
- степень превращения (степень окисленности), α , %;
- максимальная скорость окисления, V_{max} , мг/с;
- тепловой эффект, ΔH , Дж/г.

Специфическим эффектом, обусловленным взаимодействием лазерного излучения с веществом, является возбуждение акустических волн при импульсном лазерном воздействии, поэтому для исследований фазовых и химических превращений используют термоакустический метод.



а

б

Рис. 2.8.1. Микрофотографии нанопорошков: а) никеля; б) меди

Для изучения термоакустического эффекта были изготовлены таблетки из НП с использованием механической пресс-машины. Было приготовлено 3 серии образцов (в каждой по 5 таблеток диаметром 0,7 см) с разной степенью уплотнения (объемной массой от 0,65 до 1,2 г/см³).

Для изучения термоакустического эффекта была собрана экспериментальная установка, рис. 2.8.2. В качестве источника излучения использовали СО₂-лазер – 1 фирмы Synrad 48 ($\lambda = 10,6$ мкм, $\tau = 150$ мкс, диаметр пучка – 2 мм, энергетическая освещенность на выходе из лазера – 0,72 Вт/мм², $f=10$ кГц, $I=5$ А, $U=35$ В, $W=20$ Вт). Излучение, пройдя через фокусирующую линзу – 2, взаимодействовало с уплотненными НП металлов (таблетки – 3), приклеенными на кварцевое стекло – 4, которое было размещено на вертикальной подложке – 5 в 1 м от источника излучения. Акустическую эмиссию регистрировали с помощью микрофона – 6 (диапазон частот 2,6...800 Гц), сигнал с которого поступал на аналого-цифровой преобразователь – 7 Amplifier SR850. Далее сигнал обрабатывали и выводили на дисплей измерительного прибора, а также на ПЭВМ.

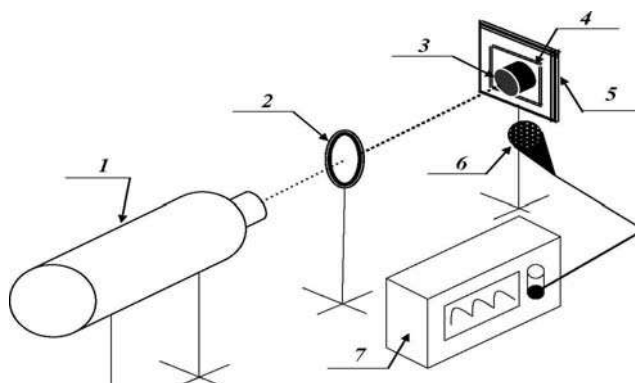


Рис. 2.8.2. Схема экспериментальной установки для измерения термоакустического эффекта: 1) СО₂-лазер; 2) фокусирующая линза; 3) таблетка; 4) кварцевое стекло; 5) подложка; 6) микрофон; 7) аналого-цифровой преобразователь

Для расчета коэффициентов поглощения лазерного излучения использовали отношение:

$$K = \frac{A_{\text{сп}}}{A_{\text{сэ}}} = \frac{A_{\text{сп}}}{1,092},$$

где K – коэффициент поглощения, $A_{\text{сп}}$, $A_{\text{сэ}}$ – амплитуды акустического сигнала от НП и от эталона (сажи) соответственно.

В качестве эталона использовали пламенную сажу; амплитуда термоакустического сигнала – 1,092 мВ (экспериментальное значение), расчетное – 0,98 мВ.

2.8.2. Результаты экспериментов и их обсуждение

В табл. 2.8.1 представлены характеристики исходных НП. При сравнении параметров химической активности видно, что наиболее термически устойчивым является НП никеля ($T_{\text{н.о.}} = 290$ °С). Для НП железа был зафиксирован самый большой тепловой эффект окисления (43,3 Дж/г). Его окисление при нагревании происходило с наибольшим изменением массы (27,0 мас. %) в сравнении с другими НП. Менее устойчив к нагреванию – НП меди: его температура начала окисления составила 190 °С.

В табл. 2.8.1 также приведены значения площади удельной поверхности, которые были определены методом БЭТ, и качественный фазовый состав продуктов окисления.

Таблица 2.8.1

Характеристики исходных нанопорошков

Образцы	Fe	Ni	Cu
m , мг	22,4	24,2	24,4
$T_{\text{н.о.}}$, °С	225	290	190
α , %	27,0	14,9	13,5
V_{max} , мг/мин	0,10	0,24	0,22
ΔH , Дж/г	43,3	32,5	25,4
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	6,0	7,6	9,0
Оксидные фазы	FeO, Fe ₂ O ₃	NiO	CuO, Cu ₂ O

2.8.3. Действие лазерного излучения на нанопорошки

Действие лазерного излучения приводит к нагреванию исследуемого материала, к фазовым переходам, химическим процессам, что сопровождается акустической эмиссией. Коэффициент поглощения лазерного излучения исследуемых НП уменьшался с ростом степени их уплотнения, что связано с увеличением коэффициента отражения. Из исследуемых образцов по ходу зависимостей можно заключить, что по оптическим характеристикам НП никеля наиболее близок к оптическим свойствам абсолютно черного тела.

2.8.4. Продукты взаимодействия в воздухе лазерного излучения с нанопорошками

После воздействия лазерного излучения на исследуемые НП был проведен их термический анализ: параметры химической активности этих НП и другие данные представлены в табл. 2.8.2.

НП, обработанные лазерным излучением, отличаются от исходных как по величине параметров активности, так и по фазовому составу (для НП железа). Наиболее подвержен термическому воздействию НП железа, его температура начала окисления снизилась до 175 °С. Из сравнения табл. 2.8.1 и 2.8.2 можно отметить, что окисление НП, обработанных лазерным излучением, проходило менее интенсивно по сравнению с исходными НП.

Таблица 2.8.2

Характеристики нанопорошков, обработанных лазерным излучением

Образцы	Fe	Ni	Cu
m , мг	21,5	21,0	18,0
$T_{н. о.}$, °С	175	275	240
α , %	16,0	21,5	10,0
V_{max} , мг/мин	0,15	0,22	0,12
Оксидные фазы	Fe_2O_3 , Fe_3O_4	NiO	CuO , Cu_2O

Фазовый состав НП, обработанных лазерным излучением, представлен в табл. 2.8.2. Для НП железа получены следующие результаты: рентгенограмма продуктов окисления, рис. 2.8.3.

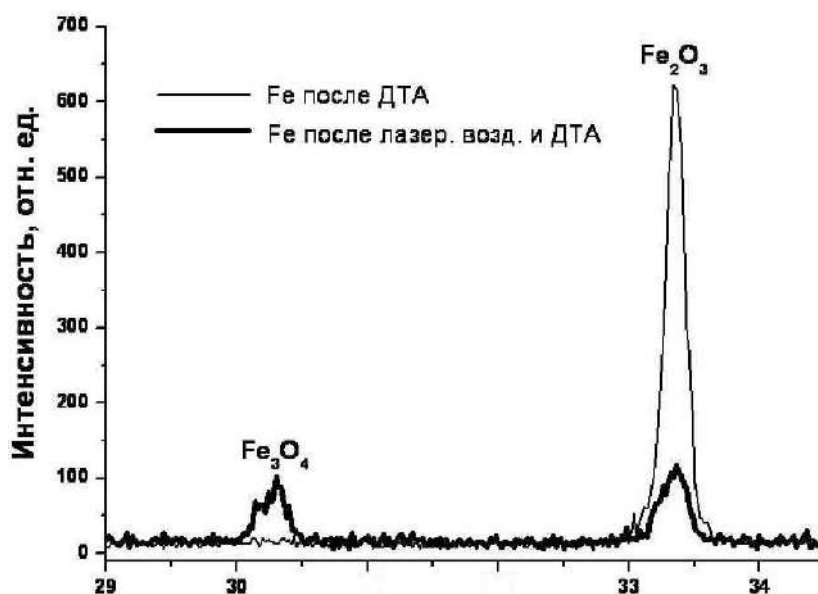


Рис. 2.8.3. Рентгенограмма продуктов окисления нанопорошка железа

После обработки НП железа лазерным излучением и затем после нагревания до 800 °С была обнаружена устойчивая фаза магнетита Fe_3O_4 со структурой шпинели помимо фазы гематита Fe_2O_3 . Вполне возможно, что образование этой фазы началось при воздействии лазерного излучения. Воздействие лазерного излучения на НП в течение короткого времени (2...3 с) вызывало его частичное окисление. На рис. 2.8.4 представлена микрофотография уплотненного НП железа с участком области, на которую действовало лазерное излучение. На микрофотографии видно, что на поверхности спека уплотненного НП имеются частично окисленные ограненные нанофрагменты.

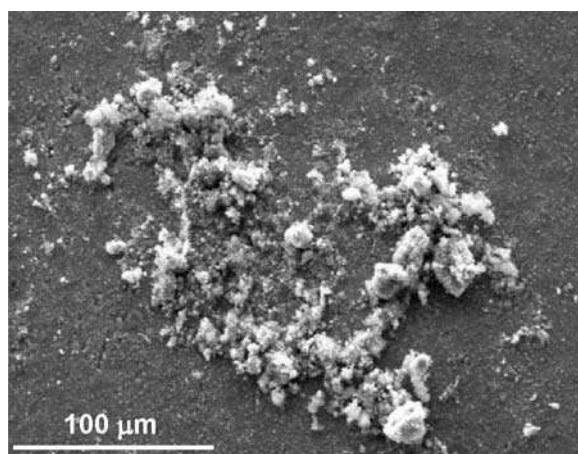


Рис. 2.8.4. Микрофотография уплотненного нанопорошка железа в области действия лазерного излучения

Микроанализ продуктов окисления НП железа после нагрева и после действия лазерного излучения с последующим нагревом показал, что продукты окисления различаются по наноструктуре (рис. 2.8.5).

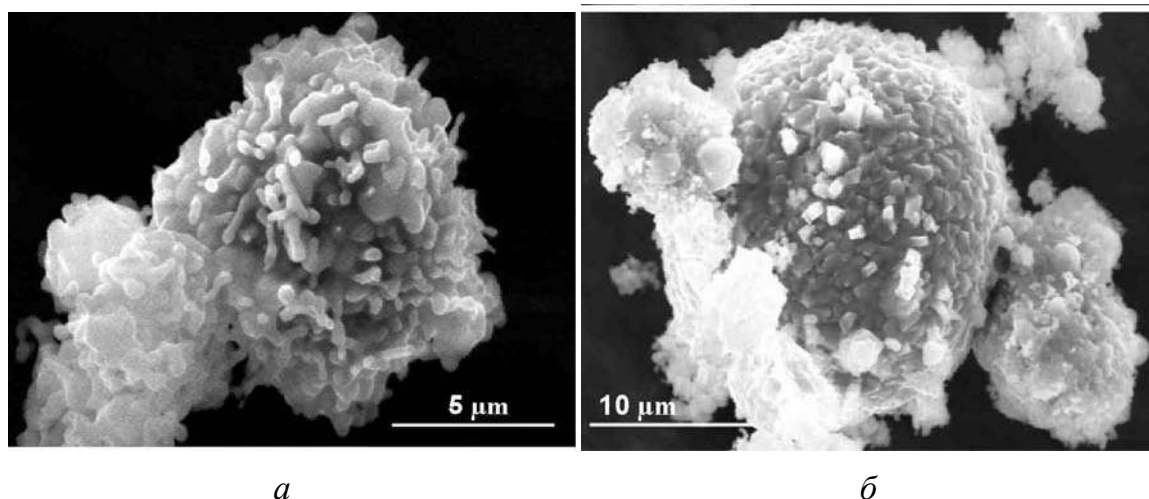


Рис. 2.8.5. Микрофотографии продуктов окисления нанопорошка железа после: а) нагрева, б) воздействия лазерного излучения и нагрева

Таким образом, для НП меди критерий Бедвордса–Пиллинга не выполняется, что связано с образованием двух оксидов CuO и Cu_2O в процессе окисления, которые кристаллизуются и разделяются на отдельные частицы 4...7 нм, оксидная пленка не является сплошной и защитной.

Согласно данным ДТА из исследуемых образцов наиболее термически устойчивым является НП никеля ($T_{\text{н.о}} = 290^\circ\text{C}$).

Расчет коэффициентов поглощения лазерного излучения свидетельствует о том, что НП никеля наиболее приближен к оптическим свойствам абсолютно черного тела. Для всех исследуемых НП металлов коэффициент поглощения излучения CO_2 -лазера уменьшается с ростом их объемных масс.

РФА показал, что при нагревании в воздухе НП железа, обработанного лазерным излучением, кроме фазы гематита Fe_2O_3 стабилизируется также фаза магнетита Fe_3O_4 . Микроскопический анализ подтвердил различие в наноструктуре продуктов окисления.

2.9. Активированное спекание вольфрама

Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе благодаря высокой жаропрочности, находят все более широкое применение во многих отраслях промышленного производства: в космической технике, ракето- и самолетостроении, металлургии, энергетике, химической промышленности и т. д. Вследствие высокой температуры плавления эти материалы и изделия из них производят практически только методами порошковой металлургии. В связи с этим существенный теоретический и практический интерес представляет исследование возможности активации процесса спекания тугоплавких металлов с целью повышения плотности спеченных изделий, получения более мелкозернистой структуры и улучшения их эксплуатационных характеристик. Известно, что поведение НП при прессовании и спекании существенно отличается от поведения порошков, обычно используемых в порошковой металлургии. НП хуже прессуются, но значительно активнее ведут себя при спекании. Перспективным является метод активирования процесса спекания прессовок из грубодисперсных железных порошков путем введения добавок НП железа [16].

Для исследований использовали порошки вольфрама без добавок и вольфрама, легированного 0,2 мас. % Ni, дисперсностью до 40 мкм, а также электровзрывные НП W и Ni с диаметром частиц до 100 нм. Используемые в работе НП были получены с помощью электрического взрыва проводников в газообразном аргоне. Микрофотография НП вольфрама приведена на рис. 2.9.1. Порошки грубодисперсного вольфрама отжигали при давлении $\sim 10^{-3}$ Па и 750°C в течение 2 ч, после че-

го отсеивали фракцию с размером частиц до 40 мкм, которую и использовали для исследований. Смешение порошков вольфрама с НП W и Ni проводили в турбулентном смесителе С.20 «Турбула» (г. С.-Петербург) в этиловом спирте, время смешения – 30 мин. Были приготовлены порошковые шихты составов, указанных в табл. 2.9.1. После смешивания в порошковые шихты добавляли пластификатор – каучук в количестве 1,5 мас. % для повышения уплотняемости и формуемости.

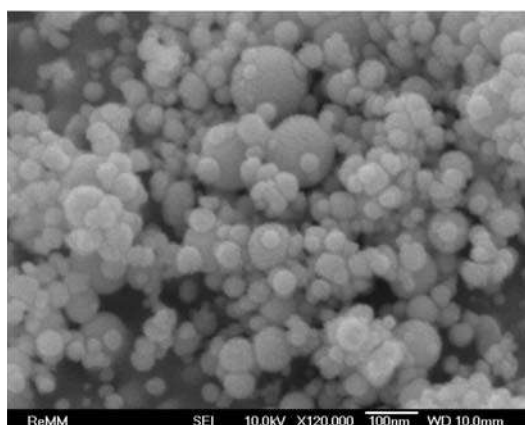


Рис. 2.9.1. Микрофотография нанопорошка вольфрама

Каучук растворяли в бензине, затем добавляли в приготовленные смеси порошков в требуемом количестве и перемешивали до получения гомогенной пластифицированной смеси. После сушки при 80 °С смесь протирали на протирачном сите с размером ячейки 250 мкм для получения однородного пластифицированного порошка. Подготовленные таким образом порошковые смеси массой 5, 7, 10 г в зависимости от состава формовали в условиях одностороннего статического прессования в стальной пресс-форме с внутренним диаметром матрицы 12,65 мм при давлении 200 МПа на гидравлическом прессе.

Таблица 2.9.1

Состав порошковых шихт для исследований

№ п/п	Содержание порошка в смеси, мас. %			
	W (0,2 % Ni)	W	НП W	НП Ni
1	100	–	–	–
2	95	–	5	–
3	90	–	10	–
4	80	–	20	–
5	0	–	100	–
6	–	99	–	1
7	–	98	–	2
8	–	95	–	5
9	–	–	100	0
10	–	–	99	1

Прессовки спекали при давлении $\sim 10^{-3}$ Па и температуре 1450 °С. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Путем геометрических измерений и взвешивания определяли плотность ($\rho_{\text{сп}}$) и относительную плотность (Θ), усадку (Y) и микротвердость (HV) спеченных образцов с помощью твердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н. Из образцов изготавливали микрошлифы, оценивали остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор.

Результаты экспериментов. На рис. 2.9.2 приведены результаты измерения плотности и микротвердости спеченных образцов из порошка W (0,2 мас. % Ni) с различным содержанием НП W. В табл. 2.9.2 приведены результаты расчета усадки, плотности и измерения микротвердости образцов.

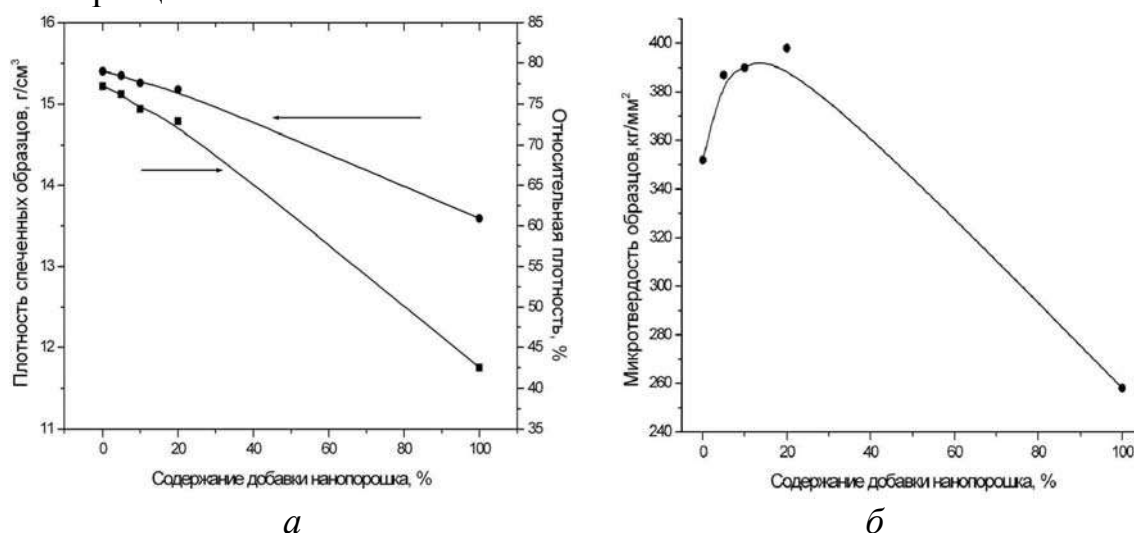


Рис. 2.9.2. Зависимость кажущейся плотности (а) и микротвердости (б) спеченных образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni) от содержания добавки НП вольфрама

На рис. 2.9.3 показана зависимость усадки при спекании от содержания НП вольфрама в шихте. Из представленных данных видно, что плотность спеченных образцов с увеличением содержания добавки НП W в пределах до 10 % при одинаковом давлении прессования и температуре спекания практически не меняется, при дальнейшем увеличении содержания добавленного НП плотность значительно понижается.

Усадка с увеличением содержания добавки НП вольфрама в пределах до 10 % при спекании также практически не меняется, но при дальнейшем увеличении содержания добавленного НП вольфрама резко уменьшается. Микротвердость спеченного материала при добавлении до 20 % НП вольфрама несколько повышается, но при дальнейшем увеличении содержания добавки она уменьшается, что, очевидно, обусловлено указанным выше уменьшением плотности (табл. 2.9.2).

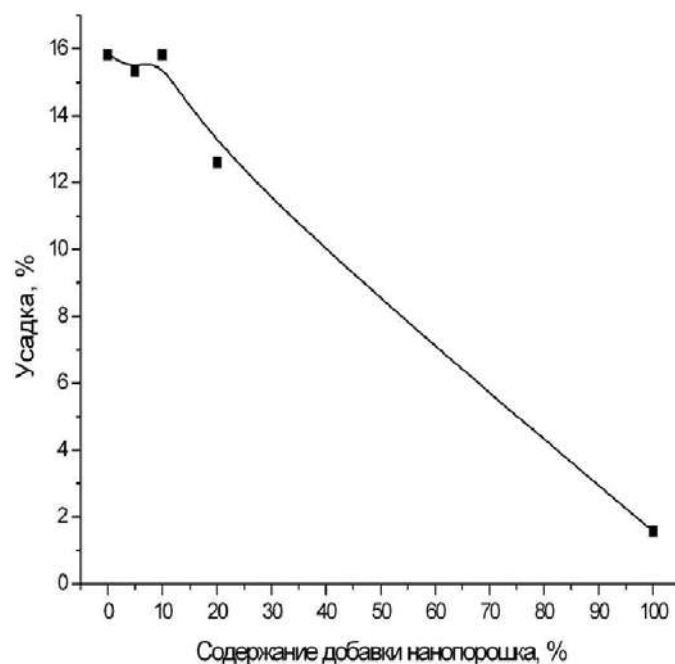


Рис. 2.9.3. Зависимость усадки спеченных образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni) от содержания добавки НП вольфрама

Таблица 2. 9.2

Плотность, усадка и микротвердость спеченных вольфрамовых образцов W (0,2 мас. % Ni), $\rho_m = 19,3 \text{ г/см}^3$

Добавка НП W, %	$\rho_{\text{сп}}, \text{ г/см}^3$	$\Theta, \%$	У, %	HV, МПа
0	15,22	78,86	15,83	3520
5	15,11	78,29	15,35	3870
10	14,94	77,41	15,83	3900
20	14,79	76,63	12,6	3980
100	11,75	60,88	1,57	2580

На рис. 2.9.4 и 2.9.5 и в табл. 2.9.3 и приведены результаты исследований по влиянию добавки НП никеля на спекание вольфрама. Эти результаты показывают, что с увеличением добавки НП никеля до 1 % усадка прессовок значительно увеличивается.

Таблица 2.9.3.

Плотность, усадка и микротвердость вольфрамовых образцов с добавками НП никеля

Добавка НП Ni, %	$\rho_t, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{сп}}, \text{ г/см}^3$	$\Theta, \%$	У, %	HV, МПа
0	19,30	10,06	52,12	1,02	2140
1	19,08	16,59	86,95	12,52	3310
2	18,86	16,06	85,15	12,13	3200
5	18,23	15,77	86,51	12,05	3130

При дальнейшем увеличении добавляемого НП никеля усадка заметно не меняется. Аналогично зависит от содержания добавки плотность спеченного материала: до концентрации 1...2 мас. % никеля она существенно повышается, а далее практически не меняется. Такой же характер имеет зависимость микротвердости спеченных образцов от содержания добавки НП никеля.

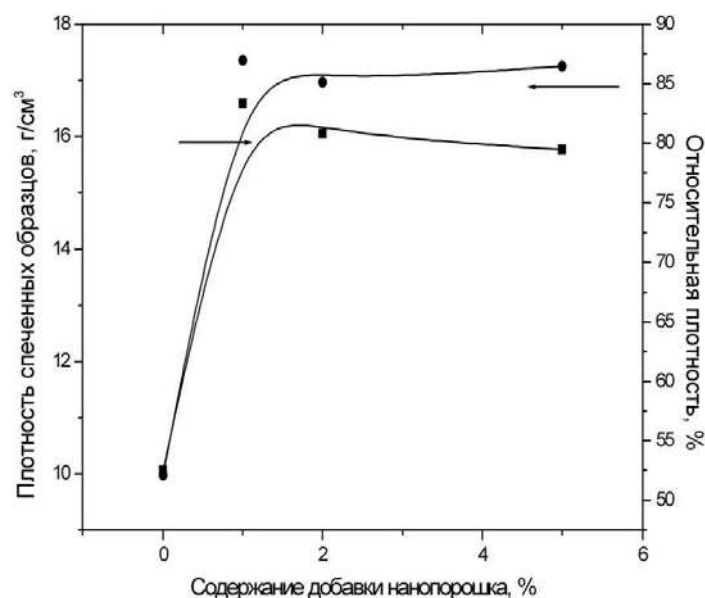


Рис. 2.9.4. Зависимость плотности спеченных образцов вольфрама от содержания добавки НП никеля

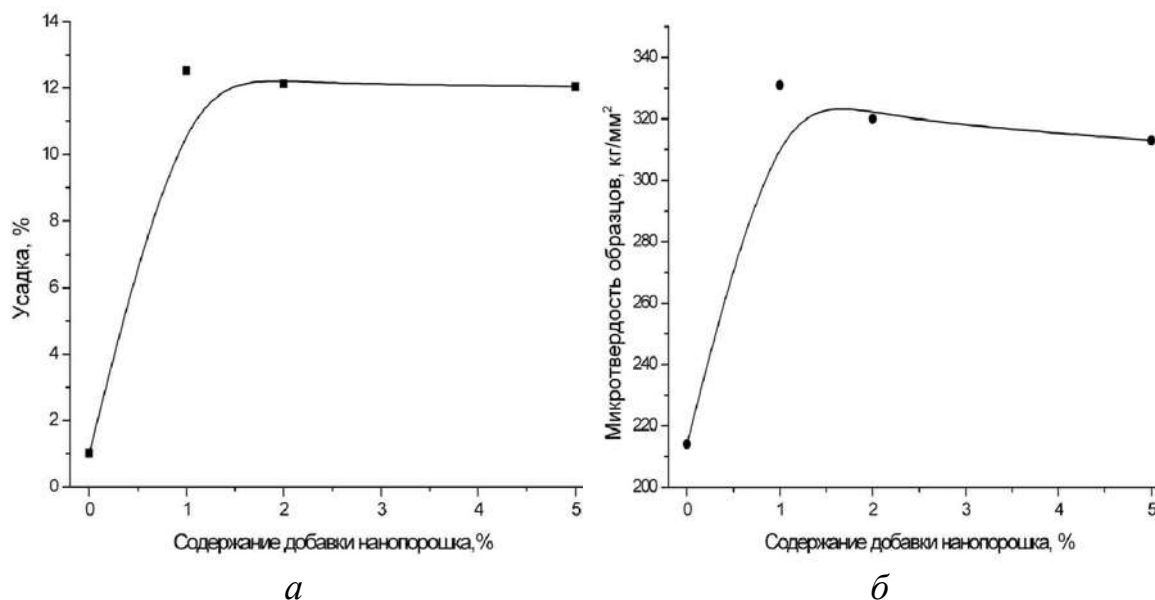


Рис. 2.9.5. Зависимость усадки (а) и микротвердости (б) спеченных образцов вольфрама от содержания добавки нанопорошка никеля

Зависимости, приведенные на рис. 2.9.5, *а*, показывают, что с увеличением содержания добавки НП никеля усадка спеченных вольфрамовых образцов повышается. Вольфрамовые образцы с добавкой НП Ni имеют повышенную микротвердость по сравнению с образцами из вольфрама без добавок (рис. 2.9.5, *б*). Это объясняется увеличением плотности спеченного материала. Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что оптимальное количество добавки НП никеля составляет 1...2 мас. %.

На нетравленных микрошлифах определяли остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор по размерам. На рис. 2.9.6 видно, что пористость образцов, спеченных из легированного никелем порошка вольфрама (0,2 мас. % Ni) повышается с увеличением добавки НП вольфрама. Эти результаты подтверждают зависимость плотности данных материалов от добавки НП вольфрама. Прессовки из НП вольфрама без добавок при температуре 1450 °С не спекаются до высокой плотности. По-видимому, эта температура ($0,47 \cdot T_{пл}$) недостаточна для спекания даже НП вольфрама. Кроме того, это может быть связано с тем, что данные порошки вольфрама при их получении загрязнены углеродом и частицы окислены с поверхности. Это подтверждается металлографическими исследованиями (рис. 2.9.6, *г*).

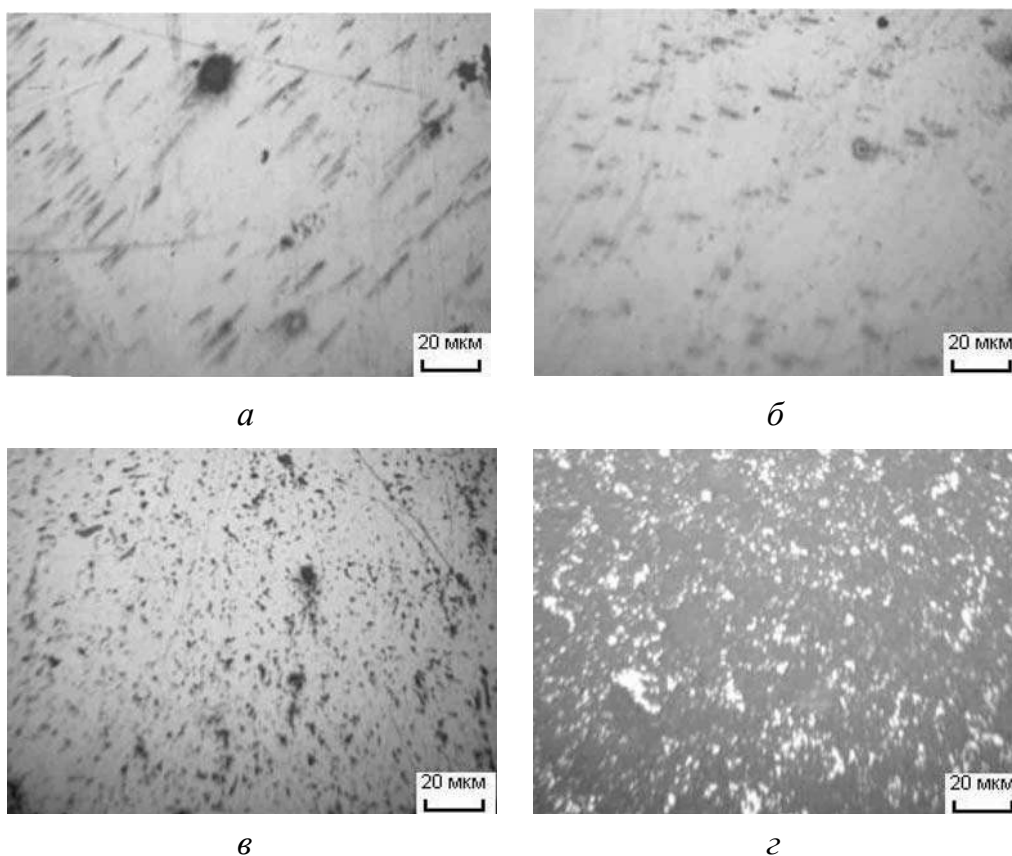


Рис. 2.9.6. Микрофотографии микрошлифов образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni), спеченных с добавками НП вольфрама, %: а) 0; б) 5; в) 20; г) 100

Пористость образцов, спеченных из грубодисперсного порошка вольфрама с добавками НП Ni, минимальна при содержании НП никеля 1...2 мас. % (рис. 2.9.7, а). При увеличении содержания добавки пористость повышается.

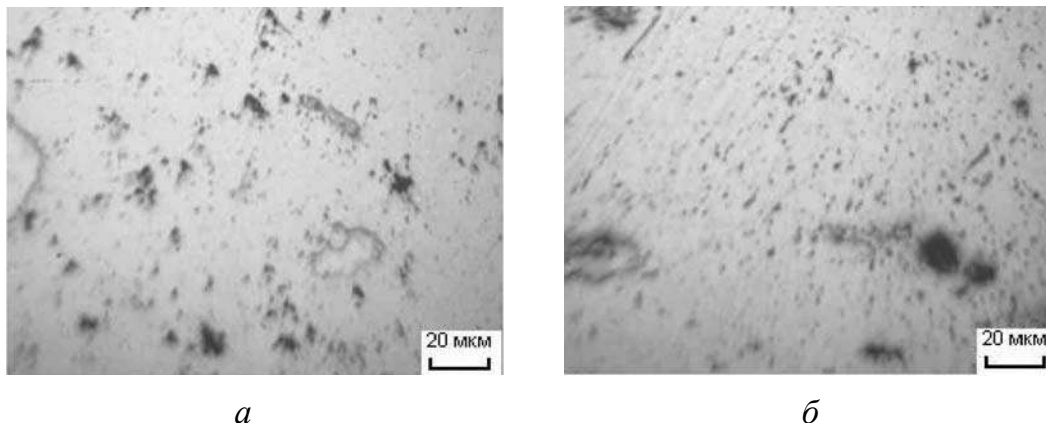


Рис. 2.9.7. Микрофотографии микрошлифов спеченных образцов порошков вольфрама с добавкой 1 % НП никеля: а) грубодисперсный порошок; б) НП

Добавка 1 % НП никеля к НП вольфрама значительно активирует процесс спекания: относительная плотность образцов, спеченных из смеси данного состава, достигает 82 %. В табл. 2.9.4 приведены результаты исследований по спеканию НП вольфрама и по влиянию на этот процесс добавки 1 % НП никеля. Фотография шлифа образца, спеченного из данного материала, представлена на рис. 2.9.7, б. Образцы, спрессованные и спеченные из порошковой смеси 99 % НП W – 1 % НП Ni имеют микротвердость более 4000 МПа.

Таблица 2.9.4

Плотность, усадка и микротвердость образцов, спеченных из нанопорошков вольфрама и никеля

Состав	$A, \text{г/см}^3$	Реп, г/см^3	$V, \%$	$Y, \%$	$HV, \text{МПа}$
100 % НП W	19,30	11,75	60,88	1,6	2580
99 % НП + 1 % НП Ni	19,08	15,56	81,55	12,6	4028

Обсуждение результатов. Хорошо известно сильное активирующее влияние легирования никелем на процесс спекания грубодисперсного порошка вольфрама; оптимальная концентрация никеля составляет около 0,2 %. Именно такой порошок вольфрама использовали в настоящей работе для исследований. Видимо, поэтому не происходило заметной активации спекания при добавлении в шихту НП вольфрама, если судить об этом по величине усадки и плотности спеченного материала.

Известно, что рост площади межчастичных контактов при спекании в зависимости от механизмов массопереноса может не сопровождаться сближением частиц, то есть заметной усадкой и повышением плотности, однако прочность спеченного материала возрастает. Косвенно на это указывает рост микротвердости при введении в шихту небольших количеств НП (рис. 2.9.2, б). Введение большого количества НП вызывает значительное уменьшение плотности и, как следствие, понижение твердости спеченного материала. Это может быть связано с плохой уплотняемостью самого НП, наличия в нем оксидов, уменьшением содержания никеля как активирующей добавки и др.

Полученные результаты показывают, что введение в вольфрамовый порошок НП никеля весьма эффективно активирует процесс спекания, причем этот эффект выше, чем от легирования никелем грубодисперсного вольфрамового порошка: если плотность спеченного грубодисперсного вольфрама, легированного 0,2 % Ni, при исследованном режиме спекания составляет 79 %, то плотность спеченного при таких же условиях грубодисперсного вольфрамового порошка с добавкой 1 % НП никеля достигает 87 %.

Таким образом, исследованы процессы прессования и спекания смесей грубодисперсного порошка вольфрама, легированного никелем, с добавками электровзрывного НП вольфрама и порошковой шихты на основе НП вольфрама, содержащей нанодисперсные добавки никеля.

Показано, что грубодисперсный порошок вольфрама обладает низкой уплотняемостью и формуемостью. Еще более низкой прессуемостью обладает этот порошок с добавкой НП вольфрама и сам НП без добавок. Прессование таких порошков в пресс-формах возможно только с применением пластификаторов.

Добавка до 10 мас. % вольфрамового НП к грубодисперсному активирует процесс спекания прессовок. Об этом свидетельствует повышение твердости образцов, спеченных из грубодисперсного вольфрама с добавками НП вольфрама. При содержании НП более 10 мас. % твердость уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением плотности образцов.

Несмотря на повышенную активность НП, температура 1450 °С недостаточна для спекания исследованного электровзрывного НП вольфрама.

Добавление НП никеля в нелегированный порошок вольфрама в количестве до 1 % более эффективно активирует процесс спекания, чем предварительное легирование вольфрамового порошка никелем.

2.10. Структурные и химические превращения в нанопорошках меди при нагревании в воздухе

НП металлов после их получения, пассивирования, осаждения в воздухе и коагулирования представляют собой аэрогели, насыпная плотность которых в десятки раз меньше, чем стандартные значения плотностей металлов, например, насыпная плотность НП алюминия может составлять $0,08 \text{ г/см}^3$. В этом случае дисперсионная среда – частицы НП, дисперсная фаза – воздух. После пассивирования поверхность НЧ покрыта газовой оболочкой, нет контакта между поверхностями частиц, поэтому в свободно насыпанном состоянии НП металлов являются диэлектриками. При прессовании частицы сначала начинают контактировать оксидными оболочками между собой, а при более высоком давлении оксидные оболочки разрушаются, и возникает контакт между металлическими составляющими отдельных частиц. Прессованные под высоким давлением НП металлов становятся электропроводными. Практический интерес представляют НП металлов, спрессованные до $0,4 \dots 0,6$ от плотности массивного металла. Пористые прессовки могут быть сенсорами на определенные вещества в газовой фазе. Кроме того, возможно их использование в качестве датчиков температуры окружающей среды. Анализ литературы показал, что вопрос об электропроводности НП металлов изучен недостаточно, чтобы решить эти практические задачи. НП металлов представляют собой метастабильные системы, хотя часть их характеристик может изменяться во времени непрерывно. Поэтому исследование влияния релаксационных процессов в НЧ и НП на их устойчивость при хранении и нагревании является актуальной задачей [17].

2.10.1. Характеристики исследуемых нанопорошков и методики экспериментов

В работе были использованы НП меди, полученные с помощью электрического взрыва соответствующего проводника в среде аргона. Для этого использовались установки УДП-4Г (рис. 2.3.1).

Полученные при определенных условиях электрического взрыва (ЭВП с бесконечной паузой тока) НП меди при их нагревании в специально очищенном азоте выделяют запасенную энергию (рис. 2.10.1). При этом наблюдались тепловые эффекты, не сопровождающиеся изменением массы НП.

Для исследования была изготовлена серия образцов НП меди различной дисперсности, и для них были рассчитаны параметры химической активности (табл. 2.10.1).

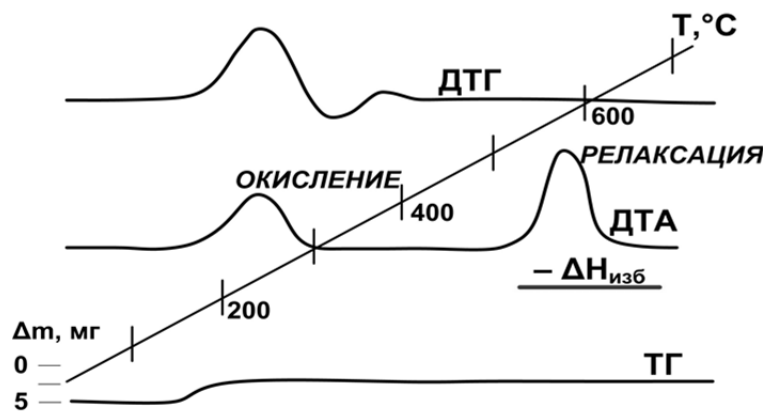


Рис. 2.10.1. Дериватограмма нанопорошка меди, полученного в среде газообразного аргона: нагрев со скоростью 10 град/мин в потоке азота, масса навески 0,1946 г, ТГ–50 мг, ДТГ–1/3, ДТА–1/10.

Таблица 2.10.1

Характеристики нанопорошков меди, полученных с помощью электрического взрыва проводников

Обозначение образца	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Температура начала окисления, $T_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	Прирост массы по ТГ, мас. % (до 800 $^\circ\text{C}$)	Приведенный тепловой эффект ($S/\Delta m$), отн. ед
Cu-30	$6,2 \pm 0,2$	165	20,1	1,5
Cu-28	$8,2 \pm 0,2$	170	19,4	1,4
Cu-26	$10,2 \pm 0,3$	170	19,6	1,6
Cu-24	$5,7 \pm 0,2$	160	18,7	1,5
Cu-22	$3,8 \pm 0,2$	170	19,8	1,5
Cu-20	$3,7 \pm 0,3$	170	20,8	1,4
Cu-18	$3,9 \pm 0,1$	170	20,6	1,2

Для изучения термических характеристик был выбран образец Cu-28, который, как и другие образцы этой серии, хранился в течение 2 лет в условно герметичной таре. Его термограмма приведена на рис. 2.10.2. Необходимо отметить, что после хранения температура начала окисления возросла на 15 $^\circ\text{C}$, хотя остальные параметры химической активности практически не изменились.

Площадь удельной поверхности НП меди (Cu-28) составляла $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Распределение частиц подчинялась нормальнологарифмической функции с асимметрией в области крупных частиц. Форма частиц близка к сферической, что указывает на их формирование из жидкой фазы (рис. 2.10.3).

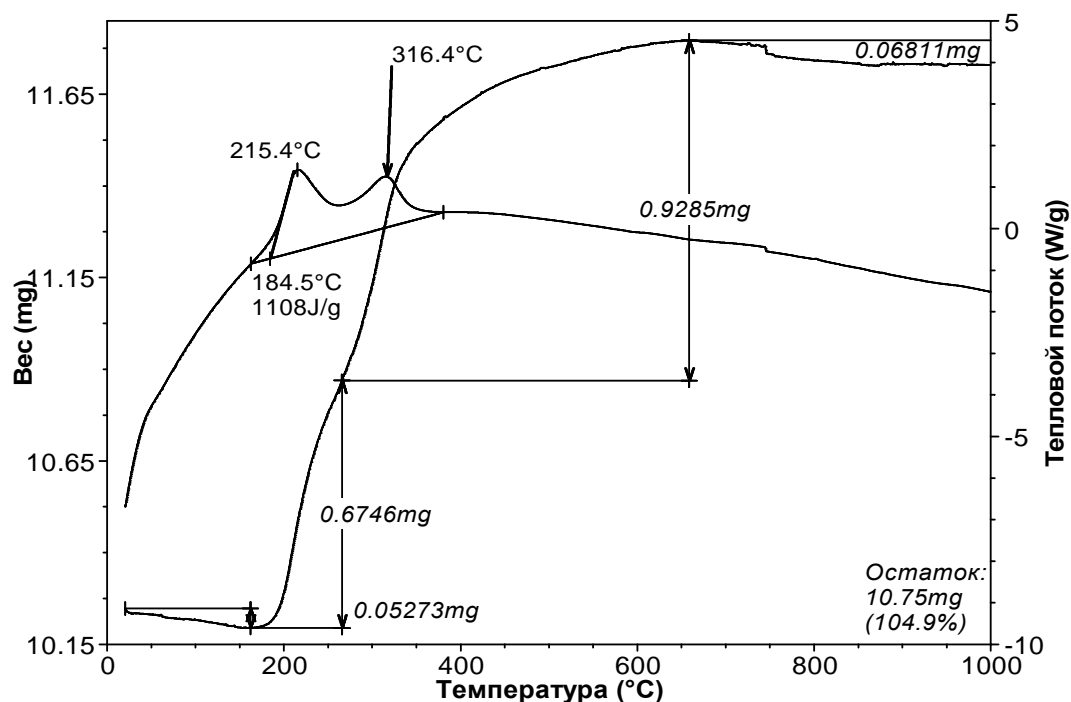


Рис. 2.10.2. Термограмма образца нанопорошка меди (Cu-28), скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух

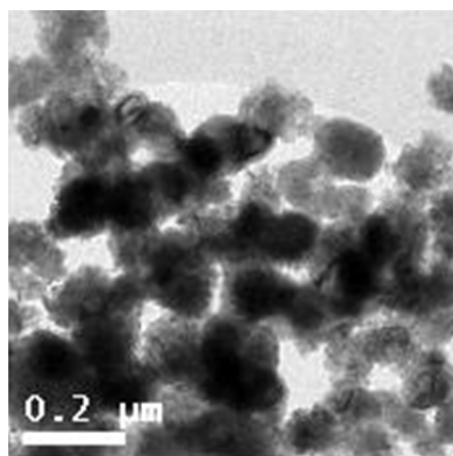


Рис. 2.10.3. Микрофотография нанопорошка меди (просвечивающий электронный микроскоп Philips CM 30)

Согласно РФА (ДРОН-3.0), в исследуемом НП присутствовала только фаза меди, по структуре соответствующая металлу в массивном состоянии. Согласно рентгеноструктурному анализу медь характеризовалась увеличенным (максимально на 0,2 %) параметром кристаллической решетки. Пассивированный медленным окислением в воздухе исследуемый НП Cu-28 согласно данным ДТА начинал окисляться при 190 °С. Параметры химической активности НП Cu-28 имели следующие значения: температура начала окисления 190 °С, степень окисленности

(до 800 °С) – 14 %, максимальная скорость окисления – 0,22 мг/мин, тепловой эффект окисления – 25 Дж/г.

Компактирование исследуемых НП проводили путем одноосного прессования. При одном и том же усилии прессования была получена серия образцов меди, спрессованных до плотности 0,4...0,6 от плотности металла в массивном состоянии. Измерение электропроводности проводили на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.10.4.

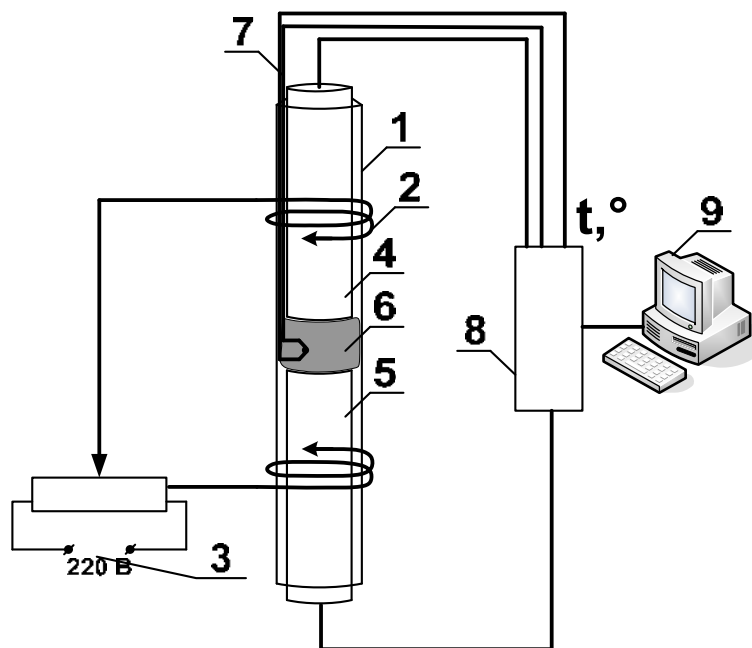


Рис. 2.10.4. Схема установки для измерения электропроводности нанопорошков

Установка представляла собой кварцевую трубку (1) с нагревателем в виде нихромовой проволоки (2), подключенным к источнику постоянного тока (3). В трубку помещали два латунных электрода (4, 5). Между электродами помещался исследуемый образец (6). Температуру измеряли с помощью милливольтметра, в качестве датчика температуры использовали хромель-алюмелевую термопару (7). Для измерения электропроводности использовали источник постоянного напряжения 20 В, согласующее устройство и компьютер.

2.10.2. Результаты экспериментов

Исследуемый образец помещали между электродами и измеряли начальный ток (I_0). При комнатной температуре сила тока, протекающего через образец, была меньше чувствительности схемы. После включения нагрева происходил плавный рост температуры, при этом ток (электропроводность) рос нелинейно (рис. 2.10.5).

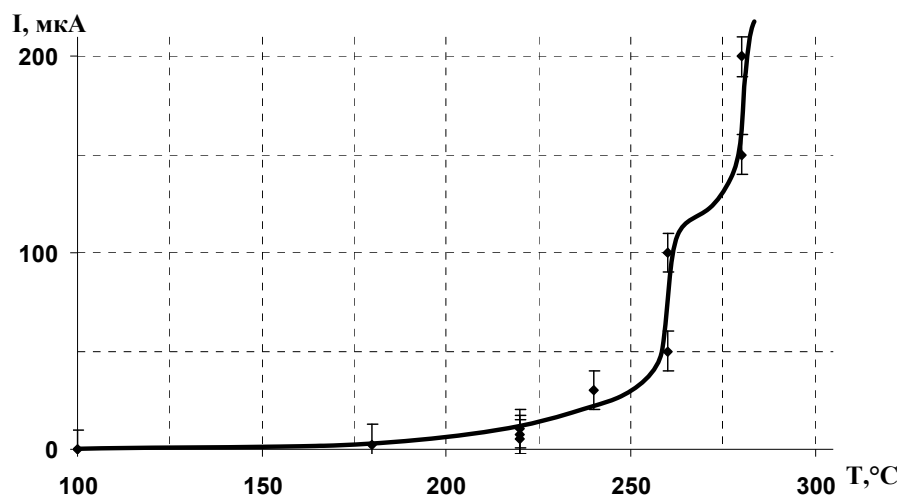


Рис. 2.10.5. Зависимость тока (электропроводности) через образец нанопорошка меди от температуры при нагревании в воздухе

Из рис. 2.10.5 видно, что за постепенным ростом тока следовала стадия его резкого увеличения. При достижении определенной температуры (для меди 280...320 °С) происходило резкое нарастание тока – пробой. После выключения нагревателя проводилась запись электропроводности с уменьшением температуры (рис. 2.10.6).

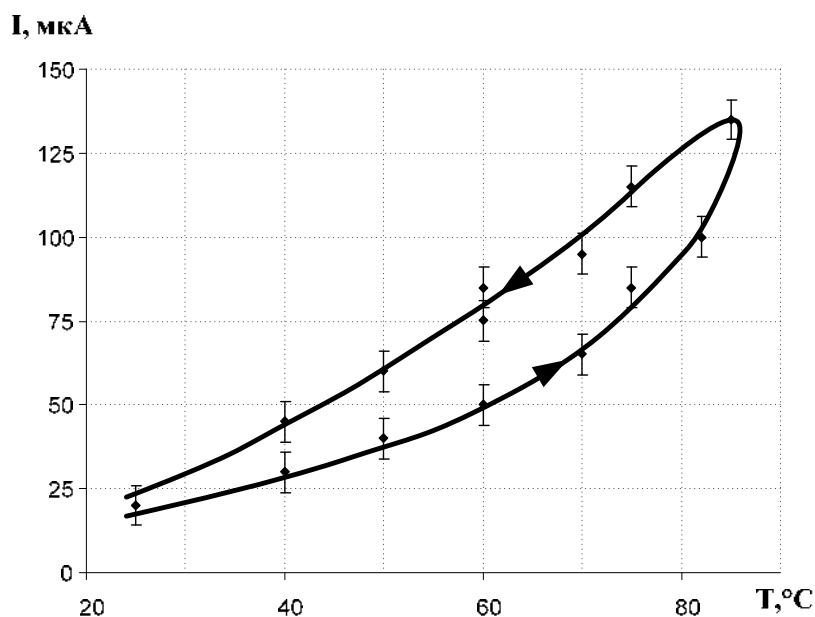


Рис. 2.10.6. Зависимость тока (электропроводности) через образец нанопорошка меди от температуры при повторном нагревании и охлаждении

Как видно из рис. 2.10.6, при повторном нагревании ток (электропроводность) через образец возрастал уже при более низких температурах, и его быстрый рост происходил при 80...90 °С. При охлаждении ток

(электропроводность) через образец снижался, но оставался больше, чем при первом нагревании во всем температурном диапазоне (40...90 °С).

Таким образом, при постоянном приложенном напряжении (20 вольт) на прессованный образец НП величина электрического тока (электропроводность) являлась характеристикой термической устойчивости НП в воздухе. Резкое нарастание электропроводности прессованных образцов меди наблюдалось в диапазоне 250...260 °С. В то же время, температура начала окисления свободно насыпанного НП меди составляла 190 °С.

При повторном нагревании прессованного образца НП меди быстрое нарастание тока (электропроводности) наблюдалось при более низких температурах (80...90 °С). Это может быть связано с формированием каналов проводимости за счет спекания НЧ под действием электрического тока. Тем не менее, такие каналы проводимости не являлись металлическими проводниками – с повышением температуры их проводимость возрастала, что, возможно, связано с их одновременным окислением.

Прессованные НП меди не могут использоваться в качестве датчиков температуры даже в очень узком температурном диапазоне вследствие необратимости протекающих процессов.

2.11. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе

Субмикронные и НП меди находят широкое применение для создания наноструктурированных функциональных материалов. Интерес к таким материалам обусловлен тем, что их свойства в значительной мере отличаются от свойств материалов, полученных с использованием грубодисперсных порошков меди. Вместе с тем, проблема устойчивости НЧ металлов, и меди в том числе, в кислородсодержащей атмосфере при обычных условиях и при нагревании всесторонне не изучена. Известно, что при окислении меди образуются оксиды Cu_2O и CuO , соотношение которых в продуктах реакции определяется внешними условиями, состоянием и чистотой металла. Поскольку эти оксиды в значительной мере различаются по структуре, термической устойчивости, степени нестехиометричности состава, механизм процесса окисления меди достаточно сложен, влияние размерного фактора на закономерности протекания реакции систематически не изучено [18].

Достаточно подробно исследован процесс высокотемпературного окисления компактной меди при различных парциальных давлениях кислорода. Известно, что ниже некоторого предельного значения парциального давления кислорода (~13,3 кПа) при окислении металличе-

ской меди оксид CuO не образуется, единственным продуктом реакции при этом является Cu_2O . Поскольку P_{O_2} в воздухе составляет 21,28 кПа, окисление меди в воздухе протекает с образованием оксидной пленки сложного состава. Плотность и сплошность слоя окалина определяется соотношением Cu_2O и CuO . По Пиллингу и Бедворту, слой CuO обладает большим пассивирующим действием по сравнению с Cu_2O , поскольку является более плотным (молярные объемы Cu , Cu_2O и CuO составляют соответственно 7,2; 23,6 и 12,3 моль/см³). Область существования CuO в воздухе лежит в интервале температур 250...1000 °С. При понижении P_{O_2} этот интервал сужается. При $P_{\text{O}_2} < 0,133$ Па и $t > 700$ °С общая скорость окисления меди весьма мала. Известно, что оксид CuO образуется при последующем окислении Cu_2O , при этом существует определенная критическая толщина слоя Cu_2O на поверхности металла, больше которой образование пленки CuO возможно. Толщина этой пленки при $P_{\text{O}_2} = \text{const}$ определяется временем протекания процесса и температурой. В атмосфере воздуха при $t < 150$ °С CuO в составе оксидного слоя на поверхности меди практически отсутствует, его содержание проходит через максимум при 300...500 °С. Для случая высокотемпературного окисления меди (при ~1000 °С) при $P_{\text{O}_2} \approx 100$ кПа расчеты по теории Вагнера дают соотношение толщин слоев $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CuO}$, равное 2500. Судя по данным, при $t < 750$ °С и P_{O_2} ниже атмосферного массовая доля CuO в оксидном слое не превышает 4 %; при повышенном P_{O_2} содержание CuO может достигать 10 %. При $t > 800$ °С содержание CuO практически не зависит от давления.

Известно ограниченное число работ, посвященных низкотемпературному окислению меди. Основное внимание в них уделено процессу зародышеобразования при формировании оксида Cu_2O на поверхности тонких пленок при низких парциальных давлениях кислорода.

Сопоставление литературных данных по закономерностям процесса окисления меди при относительно низких температурах (100...400 °С) показывает, что экспериментальные результаты в большинстве своем противоречивы и трактуются неоднозначно. Процесс низкотемпературного окисления высокодисперсных порошков меди в воздухе практически не изучен.

2.11.1. Материалы и методы исследования

В работе использовали нанопорошки меди (НПМ), полученные в условиях ЭВП (рис. 2.3.1). После получения НПМ подвергали пассивированию в среде аргона с контролируемым напуском воздуха во избежание разогрева и последующего спекания образца. Далее пассивированные порошки хранили в условно герметичной упаковке. Используемые в работе образцы 1–3 НПМ были получены в 1999 г., образцы 4

и 5–в 2006 г. (табл. 2.11.1). В контрольном эксперименте использовали грубодисперсный порошок меди марки ПМС. Распределение частиц НПМ по размерам изучали в среде этиленгликоля при помощи прибора Nanosizer ZS (Malvern Instruments; диапазон измерений 0,6 нм–6 мкм). Величину площади удельной поверхности образцов НПМ определяли с помощью метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Фазовый состав НПМ определяли при помощи РФА (дифрактометр ДРОН-3М, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по результатам РФА по соотношению интенсивностей отражений с применением методики RIR. Параметры решетки металлической меди и оксидов определяли путем полнопрофильного анализа рентгенограмм.

Закономерности процесса окисления порошков меди изучали с помощью ДТА с применением термоанализатора Q 600; нагрев образцов в воздухе проводили до 1200 °С при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 5 и 10 град/мин. По данным ДТА определяли содержание металлической меди в исходных образцах и рассчитывали кинетические параметры процесса окисления. Фазовый состав промежуточных продуктов окисления меди изучали путем отжига образцов при определенных температурах в муфельной печи с последующим РФА.

Морфологию образцов и элементный состав поверхностного слоя частиц НПМ изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-5500, оборудованного EDX-приставкой для проведения микроанализа. Состав и структуру поверхностного оксидного слоя частиц НПМ исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения (JEOL JEM-3010, ускоряющее напряжение 300 кВ). Состояние и состав поверхностного оксидного слоя частиц исследовали с применением ИК-спектроскопии (FTIR Nikolet 6700).

2.11.2. Обсуждение результатов

В работе использовали образцы НПМ (1–5) с различным сроком хранения, а также грубодисперсный порошок ПМС (образец 6); характеристики порошков приведены в табл. 2.11.1.

Форма частиц электровзрывных НПМ близка к сферической, все образцы в различной степени агломерированы. Высокие значения напряжения ЭВП способствуют получению НПМ с бимодальным распределением частиц по размерам (образец 3, табл. 2.11.1). Образцы НП, полученные при низких напряжениях ЭВП, агломерированы, полидисперсны с широким интервалом распределения частиц по диаметру и большой долей частиц крупной фракции (рис. 2.11.1, табл. 2.11.1).

Таблица 2.11.1

Характеристики порошков меди

Образец	Напряжение взрыва, кВ	Диапазон диаметров частиц, нм	Данные 1999 г.		Данные 2006 г.	
			Площадь удельной поверхности, м ² /г	Массовая доля меди, %	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Массовая доля меди, %
1	18	200...1300	3,9	88,1	6,9	67,5
2	26	130...1050	10,2	77,0	16,8	57,3
3	30	110...500, 800...4000	8,2	85,4	14,2	53,6
4	24	220...1200	–	–	4,1	88,5
5	28	120...1300	–	–	9,0	87,5
6	ПМС	40000	–	–	0,01	97,5

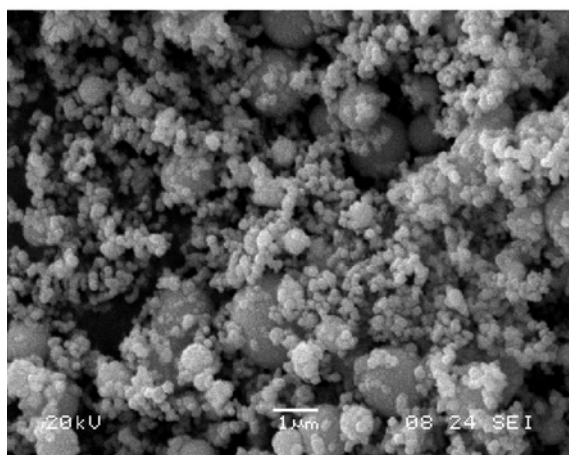


Рис. 2.11.1. Микрофотография нанопорошка меди, полученная с помощью растровой электронной микроскопии (образец 1)

Все изученные образцы НПМ содержали фазы оксидов меди. Наиболее окисленным являлся образец 3 (табл. 2.11.1). Оксидный слой частиц образцов 1–3 состоял из смеси Cu_2O и CuO , образцов 4–6 – из Cu_2O . РФА образцов НПМ дает несколько заниженное содержание оксидов по сравнению с ДТА, что свидетельствует об определенной степени аморфизации оксидного слоя на поверхности частиц. За время хранения образцов 1–3 содержание металлической меди снизилось в большей мере для образцов, содержащих большую долю частиц мелкой фракции. Соотношение оксидов в наружной части оксидного слоя для различных образцов неодинаково и отражает зависимость от дисперсного состава НП. ИК-спектр образца 3 характеризуется набором полос поглощения малой интенсивности в области волновых чисел $443\ldots 603\text{ см}^{-1}$, соответствующих аналогичным полосам в спектре оксида Cu_2O (рис. 2.11.2, зависи-

мость 1) и обусловленных валентными колебаниями. В спектре образца 4 (рис. 2.11.2) эти полосы поглощения отсутствуют. С другой стороны, в спектре отчетливо проявляется неразрешенная полоса поглощения в области $580\ldots 600\text{ см}^{-1}$, характерная для спектра CuO и практически не выраженная в спектре образца 3.

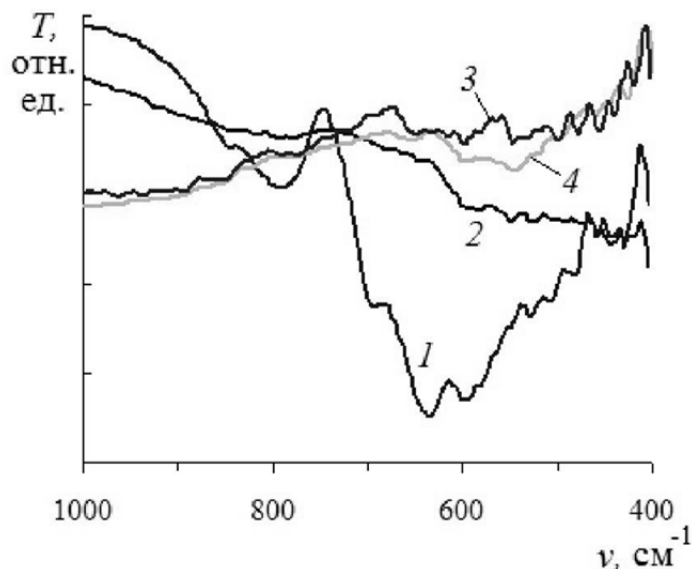


Рис. 2.11.2. Инфракрасные спектры оксидов меди и образцов нанопорошка меди: 1) Cu_2O ; 2) CuO ; 3) образец 3; 4) образец 4

Результаты ПЭМ высокого разрешения (табл. 2.11.2) также подтверждают наличие Cu_2O в составе поверхностного слоя частиц образца 3. Таким образом, образцы НП с большей долей частиц мелкой фракции характеризуются большим содержанием Cu_2O в поверхностном оксидном слое.

Таблица 2.11.2

Состав оксидного слоя на поверхности частиц нанопорошка меди

Образец НПМ	Символ грани (hkl)	Межплоскостные расстояния, нм		Фаза
		Стандарт	Эксперимент	
1	111	0,2323	0,233	CuO
	111	0,2524	0,253	CuO
	200	0,2311	0,231	CuO
3	111	0,2465	0,246	Cu_2O
	111	0,2524	0,253	CuO
	002	0,2531	0,253	CuO

Кристаллическая структура оксидного слоя на поверхности частиц НПМ с длительным сроком хранения выявляется на микрофотографиях, полученных при помощи ПЭМ (рис. 2.11.3). Оксидные слои состоят из наноразмерных кристаллов оксидов меди. Анализ микрофотографий также показывает, что частицы меди определенных минимальных раз-

меров (80...150 нм) при хранении окисляются полностью и не содержат металлического ядра. Таким образом, в процессе медленного окисления НПМ при их хранении наряду с ростом толщины оксидного слоя на поверхности частиц происходит полное окисление частиц мелкой фракции, а также увеличение степени кристалличности оксидов.

В связи с тем, что оксиды имеют намного меньшую плотность, чем металлическая медь, образующиеся в процессе окисления сростки кристаллитов являются механически непрочными и легко распадаются при внешнем воздействии (пересыпание, встряхивание порошков).

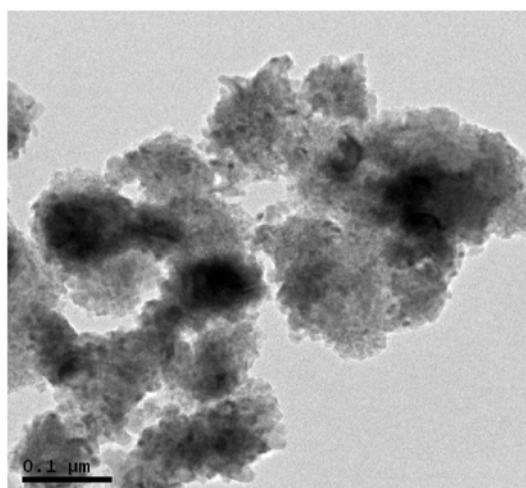


Рис. 2.11.3. Микрофотография частиц нанопорошка меди, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (образец 3)

Этим объясняется значительное увеличение (более чем в 1,5 раза) площади удельной поверхности длительно хранившихся образцов НПМ (табл. 2.11.1). Дезинтеграция оксидного слоя происходит также в водных суспензиях НПМ. При этом образуется коллоид нанокристаллов (10–15 нм) оксидов меди, что позволяет охарактеризовать состояние НПМ в среде растворов при помощи электрохимических методов.

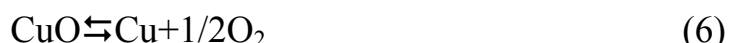
При нагревании в кислородсодержащей атмосфере в системе «Cu–Cu_xO–O₂» возможно протекание нескольких реакций:



Реакции (1–3) протекают с увеличением массы, на единицу прироста массы величины тепловых эффектов реакций (1) и (2) близки, тепловой эффект реакции (3) значительно ниже. Реакция (4) протекает без увеличения массы системы, тепловой эффект этой реакции на порядок

ниже, чем реакций с участием кислорода. Таким образом, окисление металлической меди при нагревании является достаточно сложным процессом, химизм которого включает несколько термодинамически разрешенных реакций.

При высоких температурах оксиды меди разлагаются, что может определенным образом влиять на результаты ТГ НПМ. Возможное влияние изменения массы образцов за счет термического разложения оксидов меди оценивали путем расчета равновесных парциальных давления кислорода в зависимости от температуры. Разложение оксидов меди может протекать согласно уравнениям (5–7):



При проведении расчетов учитывали зависимость теплового эффекта реакций и энтропии от температуры, в расчетах использовали термодинамические данные, температуру варьировали в интервале 300–1350 К. Логарифм равновесного парциального давления кислорода в зависимости от температуры рассчитывали по формуле:

$$\lg P_T = - \frac{2 \cdot \left(\Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \cdot \left(\Delta_r S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) \right)}{2,3 \cdot R \cdot T},$$

где P_T – равновесное парциальное давление кислорода; $\Delta_r H_{298}$, $\Delta_r S_{298}$, $\Delta_r C_p$ – соответственно изменения энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости системы в ходе реакции; T – температура; R – универсальная газовая постоянная (все единицы измерения взяты в СИ). Графики зависимости $\lg P_{\text{O}_2} = f(T)$ для реакций (5–7) приведены на рис. 2.11.4.

Из рис. 2.11.4 видно, что увеличение парциального давления кислорода за счет термического разложения оксидов меди термодинамически вероятно при температурах выше 1200 К. При этом процесс разложения должен протекать преимущественно по уравн. (7), что подтверждается литературными данными о меньшей термической стабильности оксида CuO по сравнению с Cu₂O. Из результатов расчета следует, что разложение оксида Cu₂O на простые вещества, уравн. (5), вплоть до температуры плавления меди (1356 К) термодинамически невозможно (рис. 2.11.4, зависимость 1). Разложение оксида CuO на простые вещества, уравн. (6), становится возможным выше 1300 К, причем этот процесс менее выгоден, чем реакция с образованием Cu₂O и кислорода, уравн. (7). Вместе с тем, равновесное парциальное давление кислорода при температуре 1350 К по реакции (7) составляет 357 Па, что в ~60 раз

меньше парциального давления кислорода в воздухе. Таким образом, и при температуре плавления меди равновесие реакции (7) смещено в направлении образования оксида CuO . Уменьшения массы образца за счет разложения этого оксида при данной температуре также не должно происходить. С учетом приведенных данных, влиянием убыли массы образцов НПМ за счет разложения оксидов меди, образующихся при окислении Cu , на результаты ТГ в интервале температур 373...1300 К можно пренебречь.

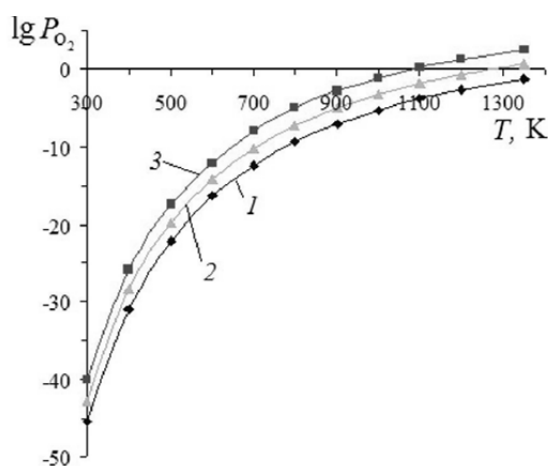


Рис. 2.11.4. Расчетная зависимость логарифма равновесного парциального давления кислорода от температуры для реакций разложения оксидов меди с использованием: 1) уравн. (5); 2) уравн. (6); 3) уравн. (7)

Основываясь на приведенных выше рассуждениях, по данным термического анализа определяли степень превращения (α) образцов порошков, полагая за 100 % максимальное значение прироста массы по ТГ. Скорость процесса $\nu = d\alpha/d\tau$ [мин⁻¹] рассчитывали путем дифференцирования безразмерной величины α по времени во избежание влияния различия в исходных массах образцов на результаты расчетов.

На рис. 2.11.5 представлены термограммы грубодисперсного порошка ПМС (образец 6, табл. 2.11.1) и НПМ (образец 4, табл. 2.11.1), полученные при линейном нагреве (10 град/мин) образцов в атмосфере воздуха. Характер изменения вида зависимостей ТГ и ДТА с ростом температуры позволяет сделать заключение о значительных различиях в реакционной способности данных образцов по отношению к окислению в воздухе. Образец ПМС начинает окисляться уже при незначительном нагревании в интервале температур 25...220 °С, при этом масса образца возрастает на 1,5 %.

Процесс интенсивного окисления ПМС протекает в интервале 220...620 °С, общий прирост массы образца при этом составляет 24,58 %. Участок зависимости ТГ на данном температурном интервале не является линейным (рис. 2.11.5, зависимость 1), скорость процесса

довольно быстро возрастает в интервале 220...270 °С до значения 0,0053 мин⁻¹, дальнейшее окисление вплоть до 460 °С протекает при незначительном возрастании скорости процесса до 0,0072 мин⁻¹. В интервале 470...500 °С скорость окисления ПМС вновь возрастает и при 500 °С принимает максимальное значение, равное 0,0097 мин⁻¹. При дальнейшем нагреве до 550 °С происходит уменьшение скорости и при $t \geq 560$ °С масса образца практически не изменяется. Очевидно, что экзотэффекты, фиксируемые на зависимостях ДТА при окислении ПМС, могут быть отнесены только к преимущественно протекающей при данной температуре реакции и в той или иной мере отражают наложение нескольких процессов, уравн. (1–4).

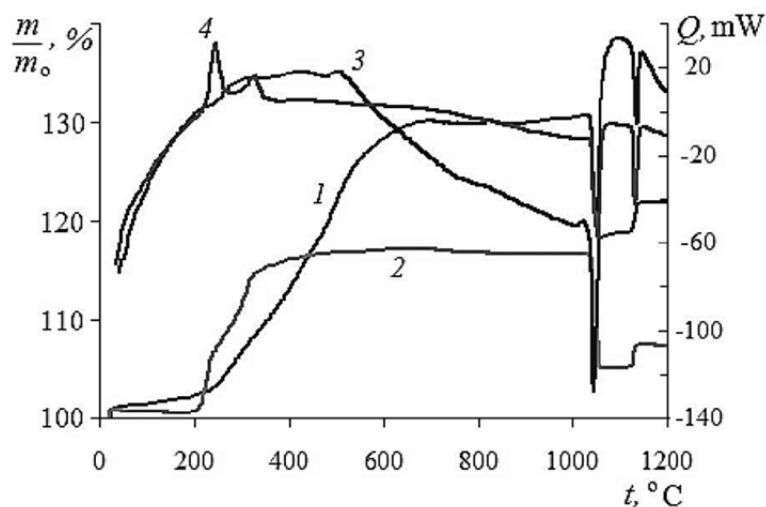


Рис. 2.11.5. Термограммы порошков грубодисперсного (ПМС) и нанопорошка меди: исходные (3, 4) и прогретые (1, 2) соответственно. Скорость нагрева – 10 град/мин, атмосфера – воздух. Коришунов

Сопоставление данных ТГ и результатов РФА продуктов окисления ПМС при различных температурах отжига (рис. 2.11.6) позволяет судить о химизме процесса окисления Cu в грубодисперсном состоянии. Судя по рентгенограммам, при 250 °С основным продуктом окисления частиц ПМС является оксид Cu₂O (рис. 2.11.6, рентгенограмма 1); при 350 °С наряду с Cu₂O образуется CuO, отношение масс Cu₂O:CuO составляет ~1,4. При отжиге ПМС при 450 °С основной фазой в продукте окисления является CuO (рис. 2.11.6, рентгенограмма 3); Cu₂O при данной температуре все еще присутствует в продукте, отношение масс Cu₂O:CuO составляет ~1 : 1,15, фаза металлической меди при помощи РФА в данном случае не обнаружена. При отжиге ПМС при 500 °С продукт окисления представлен фазой CuO со следами Cu₂O (~3 %). Результаты ИК-спектроскопии продуктов отжига ПМС соответствуют данным РФА.

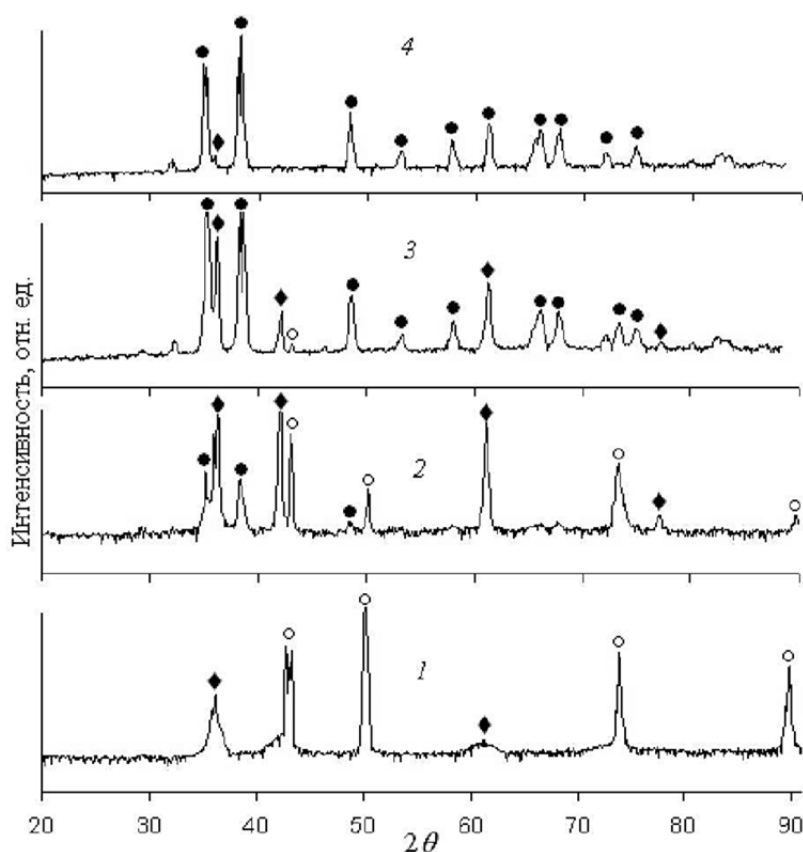


Рис. 2.11.6. Рентгенограммы продуктов окисления, образующихся при отжиге образцов грубодисперсного порошка меди (ПМС) в воздухе при различных температурах, °C: 1) 250; 2) 350; 3) 450; 4) 500.
Условные обозначения фаз: \circ – Cu, \blacklozenge – Cu_2O , \bullet – CuO

Учитывая совокупность полученных данных, химизм процесса окисления ПМС при линейном нагреве можно интерпретировать следующим образом. Процесс окисления в интервале 220...270 °C сопровождается образованием Cu_2O , ДТГ-зависимость на данном интервале температур близка к линейной, увеличение массы образца происходит на 4 % (рис. 2.11.7). В интервале 270...470 °C происходит параллельное протекание двух процессов: 1) окисление меди с образованием Cu_2O ; 2) окисление внешнего слоя Cu_2O , образовавшегося при более низких температурах, до CuO. При этом масса образца возрастает на 18 мас. % от своего начального значения. Дальнейшее повышение температуры до 560 °C сопровождается окислением Cu_2O до CuO. Скорость данной реакции проходит через максимум при 495 °C, что согласуется с литературными данными по окислению компактной меди. При более высоких температурах (вплоть до 1033 °C, рис. 2.11.5) увеличения массы образца практически не происходит. Предельная величина прироста массы образца за счет взаимодействия с кислородом воздуха по данным ТГ составляет 24,6 мас. %, что соответствует содержанию ~2,5 % оксидов в исходном образце.

Закономерности протекания процесса окисления НПМ отличаются от таковых для ПМС. Нагрев НПМ в интервале температур 25...185 °С, в отличие от ПМС, сопровождается понижением массы образца на ~ 0,4 %. Этот эффект можно объяснить десорбцией газов и паров воды с поверхности с высокой $S_{уд}$, что весьма характерно для высокодисперсных порошков. Основной прирост массы образца 4 до ~14 % происходит в интервале температур 190...350 °С, соответствующий участок зависимости ТГ представлен плечом (рис. 2.11.5, зависимость 2), а ДТГ – площадкой (рис. 2.11.7, зависимость 2). Дальнейшее увеличение массы образца до 16,2 % происходит в достаточно большом интервале температур (350...700 °С). Характерный вид зависимостей ДТГ (рис. 2.11.7) свидетельствует о явно выраженной двухстадийности процесса. При $t > 190$ °С начинается 1-я стадия окисления НП, протекающая до 245 °С; скорость процесса максимальна при 227 °С и составляет 0,031 мин⁻¹, что выше скорости окисления ПМС с образованием Cu_2O в ~5,8 раз. Кроме того, стадия окисления образца НПМ с образованием Cu_2O протекает при более низкой температуре, максимальное значение скорости данной стадии в этом случае смещается в область более низких температур на ~ 40°. Нужно отметить, что при 213...235 °С ДТГ-зависимость линейна, что также свидетельствует о преимущественном протекании одной химической реакции в данной области температур.

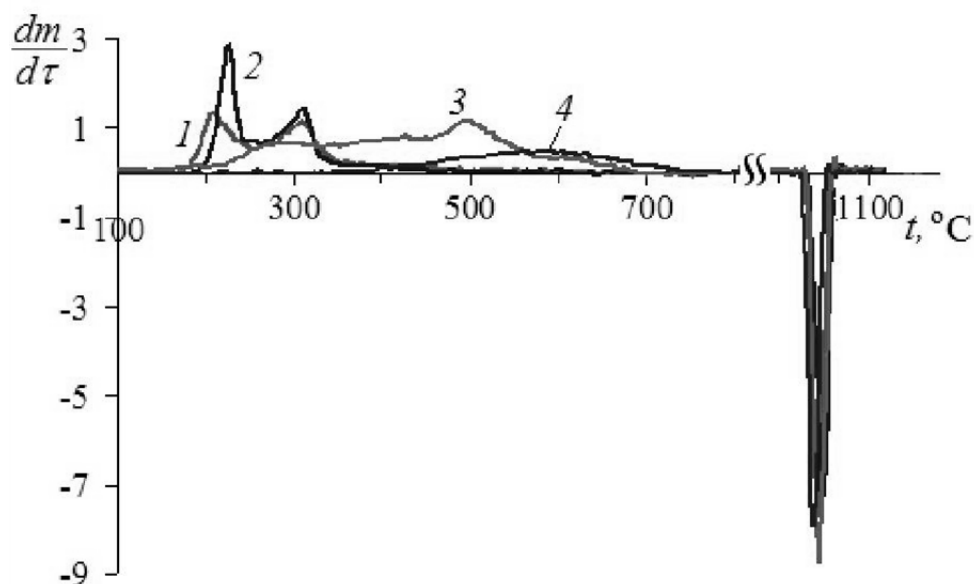


Рис. 2.11.7. Первая производная массы образцов при нагревании в воздухе (10 град./мин): 1) нанопорошок меди, 3; 2) нанопорошок меди, 4; 3) грубодисперсный порошок меди (ПМС); 4) Cu_2O (скорость нагрева 10 град./мин., атмосфера – воздух)

Дальнейшему повышению температуры до 270 °С на зависимости ДТГ соответствует площадка (рис. 2.11.7), на данном участке скорость процесса составляет 0,007 мин⁻¹. Вторая стадия процесса окисления протекает в интервале 270...350 °С, максимальное значение скорости приходится на $t = 313$ °С (рис. 2.11.7) и составляет 0,016 мин⁻¹, что в 2 раза меньше v_{\max} первой стадии.

Как видно из рис. 2.11.7, параметры процесса окисления при линейном нагреве зависят от дисперсного состава образцов НПМ. Так, окисление образца 1 протекает в интервале 205...600 °С, прирост массы при этом составляет 16 %; предельная величина прироста массы (17,2 %) достигается при 675 °С. Стадии процесса окисления в данном случае нельзя четко разграничить. Увеличение доли частиц крупной фракции в образце приводит к увеличению температурного интервала процесса окисления. Значение v_{\max} достигается при 325 °С и составляет 0,010 мин⁻¹. Как следствие этого, по своей реакционной способности данный образец занимает промежуточное положение между образцами 3, 4 и ПМС.

Изменение скорости нагрева образцов приводит к изменению кинетических параметров процесса окисления. При скорости нагрева 5 град/мин основной прирост массы образца НПМ (13,5 %) наблюдается в относительно узком интервале температур (185...310 °С); дальнейшее увеличение массы до 16,2 % происходит вплоть до 680 °С (рис. 2.11.8). В данных условиях первая стадия окисления протекает при 185–235 °С, максимальное значение скорости реакции составляет 0,013 мин⁻¹, что ниже соответствующего значения v_{\max} при скорости нагрева 10 град/мин в ~2,4 раза. Температура, при которой скорость максимальна, равна 216 °С, что также на ~10 град меньше, чем в предыдущем случае. Вторая стадия процесса окисления протекает в интервале 260...310 °С, максимальное значение скорости составляет 0,007 мин⁻¹ при 295 °С, значение v_{\max} в этом случае также меньше в ~2,3 раза. Сопоставление этих данных показывает, что температурный интервал протекания 2-й стадии также сдвинут в область более низких температур по сравнению с экспериментом с большей скоростью нагрева образца. Таким образом, снижение скорости нагрева образцов приводит к понижению температур максимума скорости стадий, а также к смещению температурных интервалов протекания стадий процесса окисления. При окислении изменение скорости нагрева практически не влияет на предельную величину прироста массы образцов.

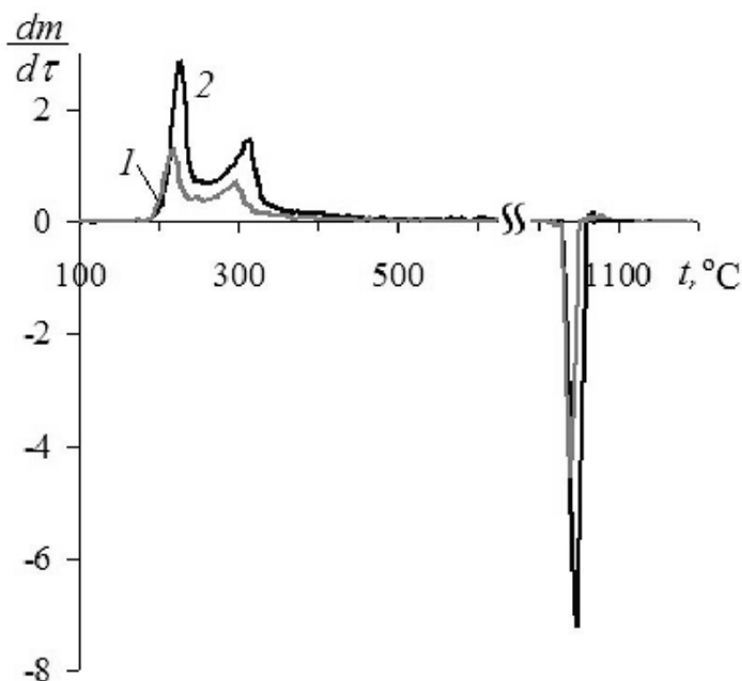


Рис. 2.11.8. Первая производная массы образцов при различной скорости нагрева в воздухе нанопорошка меди: 1) 5; 2) 10 град./мин

Фазовый состав продуктов окисления НПМ в воздухе, наряду с кинетическими характеристиками процесса, зависит от режима нагревания образцов. Линейный нагрев НПМ до температур, соответствующих t_{max} на ДТГ-зависимостях (рис. 2.11.7), с последующим РФА продуктов окисления позволяет определить промежуточные фазы. Основными фазами, образующимися при линейном нагреве (10 град/мин) образцов НПМ до 220 и 300 $^\circ\text{C}$, являются Cu_2O и CuO соответственно. Напротив, в режиме отжига фазовый состав продуктов окисления образцов приближается к равновесному при данной температуре. В данном случае в состав продуктов окисления НПМ всегда входят оба оксида, повышение температуры отжига способствует возрастанию доли CuO . На рис. 2.11.9 и 2.11.10 приведены рентгенограммы продуктов отжига образцов НПМ при различных температурах в течение 1,5 ч. Из данных РФА видно, что образец 4 в процессе отжига при 200 $^\circ\text{C}$ окислению практически не подвергается, содержание фаз оксидов в продукте отжига одного порядка с таковым в исходном образце. Максимальное содержание Cu_2O в продуктах наблюдается при отжиге образца при 250 $^\circ\text{C}$. Образец 3 с большим сроком хранения уже при 200 $^\circ\text{C}$ окисляется в значительной мере (рис. 2.11.9), основным продуктом при этом является Cu_2O . Состав продуктов окисления НПМ, образующихся при более высоких температурах отжига, сходен для обоих образцов.

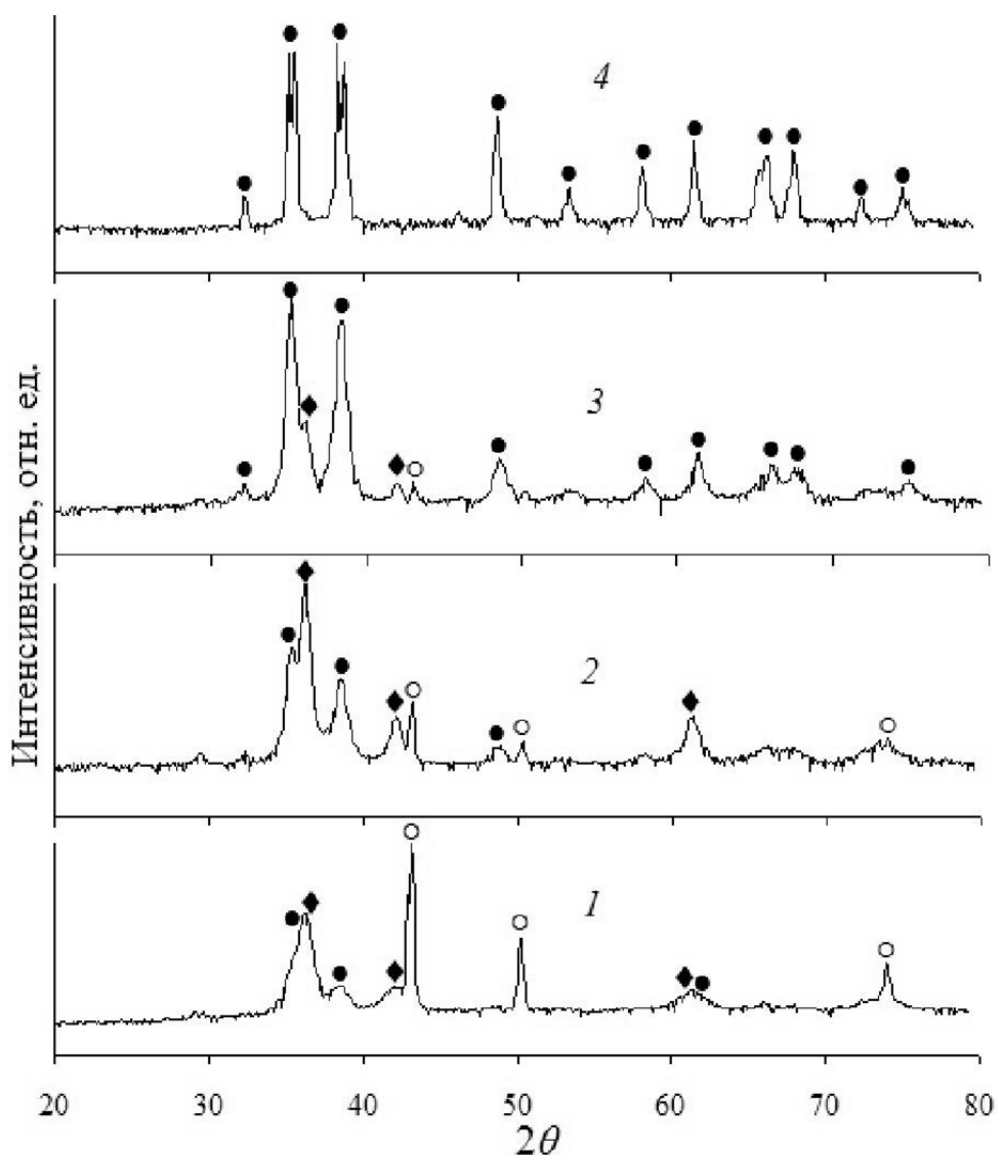


Рис. 2.11.9. Рентгенограммы продуктов окисления, образующихся при отжиге нанопорошка меди (образец 3, табл. 2.11.1) в воздухе при различных температурах: 1) 200; 2) 250; 3) 350; 4) 500, °С.
Условные обозначения фаз: \circ – Cu, \blacklozenge – Cu_2O , \bullet – CuO

Для изучения особенностей состояния поверхности оксидного слоя, образующегося при отжиге, продукты окисления были исследованы при помощи ИК-спектроскопии. ИК-спектры (рис. 2.11.11) образца 3, отожженного при 300...500 °С, практически идентичны и свидетельствуют об одновременном присутствии в поверхностном слое областей упорядочения со структурой Cu_2O и CuO с некоторым преобладанием последней. ИК-спектры продуктов отжига образца 4 для 300 и 500 °С отличаются положением полос поглощения значительной интенсивности с волновыми числами 625 и 540 см^{-1} соответственно. Данный результат несколько не согласуется с рентгеновскими данными

(рис. 2.11.10, 2.11.11) и свидетельствует о большей доле Cu_2O в поверхностном слое продукта окисления. Таким образом, сочетание методов РФА и ИК-спектроскопии позволяет выявить неоднородность состава продуктов окисления НПМ в зависимости от степени окисленности и дисперсного состава исходных образцов.

Степень окисленности образцов НПМ оказывает определенное влияние на параметры процесса окисления при нагревании в воздухе. Интенсивное окисление образца 3 (рис. 2.11.7, зависимость 1) протекает при 170–350 °С, при этом прирост массы составляет 12,5 %.

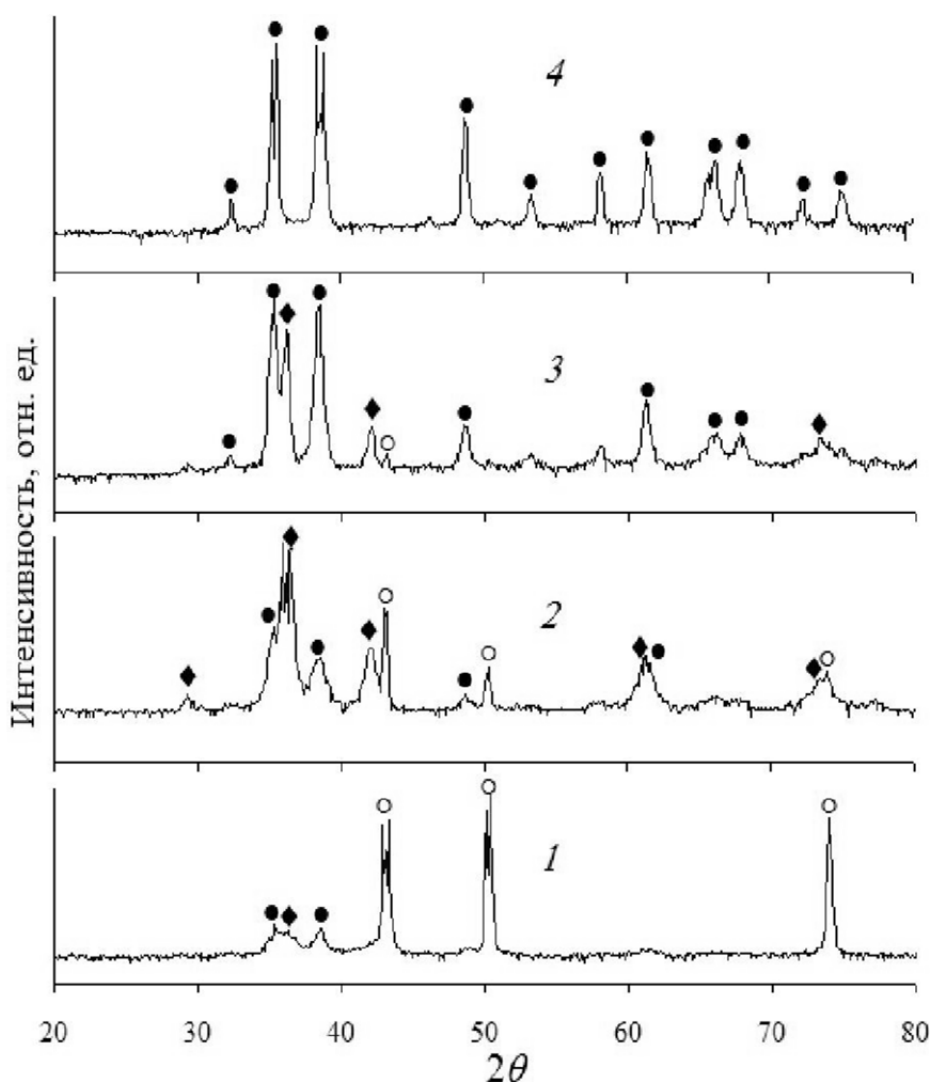


Рис. 2.11.10. Рентгенограммы продуктов окисления, образующихся при отжиге нанопоршка меди (образец 4) в воздухе при различных температурах: 1) 200; 2) 250; 3) 350; 4) 500, °С. Условные обозначения фаз: \circ – Cu, \blacklozenge – Cu_2O , \bullet – CuO

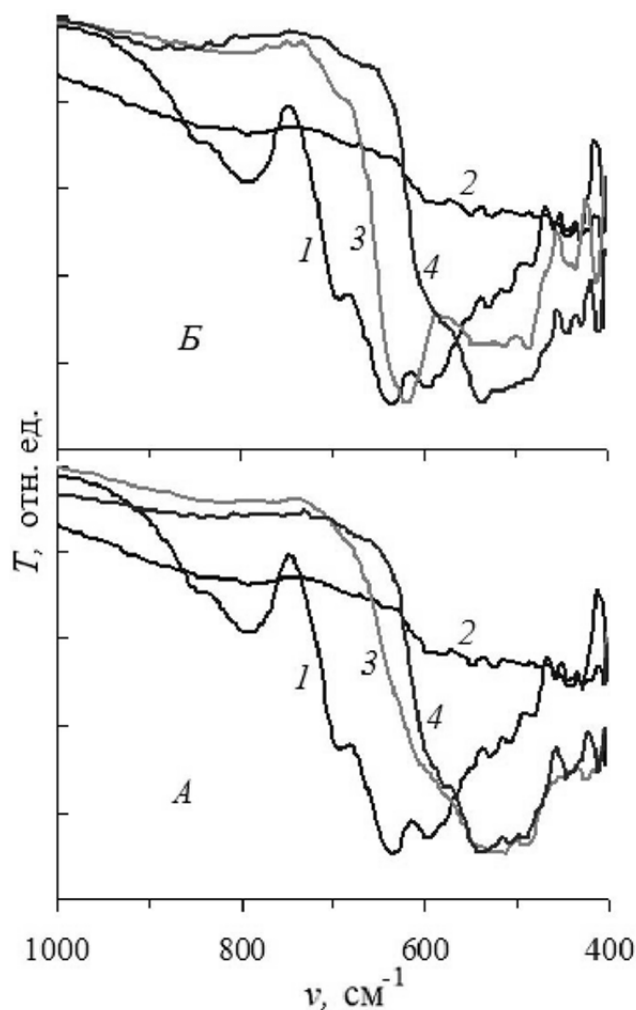


Рис. 2. 11.11. Инфракрасные спектры оксидов меди: 1) Si_2O , 2) SiO и продуктов отжига нанопорошка меди (А – образец 3, Б – образец 4) при различных температурах: 3) 300, 4) 500 °С.

Дальнейший прирост массы до 15,1 % протекает в широком интервале температур 350...670 °С. Увеличение массы на 15...16 % соответствует массовой доле ~65 % металлической меди в образцах. Первая стадия процесса окисления наблюдается при 170...250 °С, максимальное значение скорости окисления равно 0,014 мин⁻¹ при 208 °С. Вторая стадия процесса протекает в интервале 270...350 °С, для которого значение $v_{\text{max}} = 0,011$ мин⁻¹ достигается при 310 °С. Из приведенных данных видно, что наличие оксидной оболочки на поверхности частиц НПМ вследствие длительного их хранения приводит к некоторому снижению температуры начала окисления по сравнению с НПМ с малым сроком хранения. При этом температура максимума скорости окисления на 1-й стадии также несколько понижается. Температура максимума скорости реакции на 2-й стадии практически совпадает для образцов с различным сроком хранения.

С целью обоснования особенностей химизма окисления порошков меди различной дисперсности было изучено поведение Cu_2O и CuO (реактивов) при нагревании в воздухе в том же интервале температур. Из рис. 2.11.7 видно, что окисление Cu_2O протекает в широком интервале температур (360...750 °C), при этом прирост массы образца составляет 10,6 %, что близко к теоретическому значению 11,19 %. Реакция $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CuO}$ протекает достаточно медленно, максимальная скорость ее (0,0047 мин⁻¹) достигается при 593 °C. Низкие значения скорости реакции, а также относительно высокие температуры окисления Cu_2O могут быть связаны с влиянием размерного эффекта. Как известно, реактив Cu_2O получают длительным отжигом медных порошков при высоких температурах (~1000 °C). Очевидно, что при таких условиях продукт реакции получается в виде относительно крупных частиц с поликристаллической структурой. Оксид Cu_2O , образующийся при окислении меди при низких температурах, характеризуется малыми размерами кристаллитов. Такие особенности Cu_2O обуславливают его повышенную реакционную способность, что проявляется в термодинамических (температуры начала окисления, температурные интервалы протекания стадий) и кинетических (скорость процесса, стадийность) характеристиках реакции окисления.

Необходимо отметить, что термическая устойчивость CuO , образующегося при окислении порошков меди различной дисперсности, различна. Незначительное уменьшение массы образцов ПМС и реактива Cu_2O наблюдается при 700 и 840 °C соответственно, в последнем случае Δm составляет 0,2 %. Для образцов НПМ такой же эффект наблюдается при 700 °C, причем снижение скорости нагрева образца от 10 до 5 град./мин приводит к снижению температуры частичного разложения CuO до 680 °C. Доля снижения массы для различных образцов несколько отличается: для образца с малым сроком хранения она составляет в среднем 0,57 % и не зависит от скорости нагрева образца. Для длительно хранившихся образцов уменьшение массы более значительно и составляет для более высокодисперсного образца 0,67 %, при большем содержании частиц крупной фракции эта величина равна 0,76 %.

Начало интенсивного термического разложения CuO , образовавшегося при полном окислении всех изученных образцов, протекает практически при одной и той же температуре (в среднем 1029 °C). Наблюдаемое значение температуры разложения CuO хорошо согласуется со справочным значением (1026 °C). Значение температуры разложения не обнаруживает явной зависимости от дисперсности исследуемых образцов и режима их нагрева. Снижение массы за счет разложения CuO для всех образцов практически одинаково и составляет 9,8 %, что весьма

близко к теоретической величине 10,0 %, обусловленной протеканием реакции $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$. Максимальное значение скорости разложения CuO для образцов с более крупными частицами в исходном состоянии несколько выше (0,082–0,086 мин⁻¹), чем для высокодисперсных образцов (0,072–0,078 мин⁻¹). Кроме того, эта величина зависит от скорости нагрева: при уменьшении скорости нагрева с 10 до 5 град/мин для одного и того же образца она снижается с 0,072 до 0,051 мин⁻¹. Необходимо отметить, что температура окончания реакции для всех образцов также практически одинакова и составляет в среднем 1058 °С независимо от дисперсности исходного образца и режима его нагревания. Согласно полученным данным, результаты, относящиеся к относительно высоким температурам (>700 °С), весьма близки для образцов меди независимо от их исходного состояния. С учетом этого можно утверждать, что вблизи указанной температуры процессы рекристаллизации металла и образующихся на его поверхности оксидов заканчиваются и влияние размерных и структурных факторов на реакционную способность при более высоких температурах не имеет места.

Таким образом, температура начала окисления и температурный интервал, в котором наблюдается увеличение массы за счет окисления порошков меди, зависят от дисперсного состава и степени окисленности исходных образцов. Наименьшее значение $t_n = 170$ °С среди изученных образцов НПМ наблюдалось для образца 3 с наименьшим содержанием металлической меди. Для остальных образцов эти параметры принимают близкие значения, явной их зависимости от дисперсности порошков не обнаружено. Грубодисперсный порошок меди ПМС в отличие от НПМ окисляется в воздухе в более широком диапазоне температур, достигая максимума прироста массы при 680 °С.

Максимальная скорость процесса окисления в условиях линейного нагрева образцов зависит от степени окисленности и дисперсности порошков, а также от скорости нагрева. При одинаковых скоростях нагрева значение v_{\max} для НПМ со сроком хранения 2 года превышает таковое для ПМС в среднем в 2,4 раза, для образца НПМ со сроком хранения 9 лет значение v_{\max} близко к таковому для ПМС.

При линейном нагреве в воздухе образцы НПМ с большой долей частиц мелкой фракции окисляются с явно выраженной стадийностью: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$. Величина скорости первой стадии пропорциональна доле частиц мелкой фракции. Для второй стадии явной зависимости скорости от дисперсности не обнаружено. С ростом доли частиц крупной фракции в образце стадийность процесса окисления становится менее отчетливой и для грубодисперсного порошка ПМС она не выражена.

Прокаливание НПМ в воздухе приводит к образованию смешанного продукта, состоящего из Cu_2O и CuO . Соотношение фаз оксидов в продукте определяется дисперсностью исходного образца, температурой и продолжительностью отжига. Влияние дисперсного состава порошков наблюдается только для малых времен отжига (менее 0,5 ч). При длительном отжиге состав продуктов окисления НП и ПМС определяется только температурой.

2.12. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама

Повышение прочностных характеристик керамических и композиционных материалов является актуальной проблемой. Ее решение осуществляется по различным направлениям, одним из которых является введение в исходную шихту нитевидных кристаллов, повышающих стойкость к растрескиванию керамики. Наиболее значительные результаты достигнуты при использовании нитевидных кристаллов, относящихся к наноматериалам по одному из параметров – их толщина не должна превышать 100 нм. Интерес представляют нитевидные кристаллы нитрида алюминия: кроме прочностных характеристик композиционных материалов они повышают теплопроводность и улучшают электроизоляционные свойства[19].

Одним из методов синтеза тугоплавких керамических материалов является синтез сжиганием. Он не требует существенных энергозатрат, как известные промышленные методы. Синтез сжиганием не требует также сложной аппаратуры и ограничений по объему производимых керамических материалов. Процесс синтеза инициируется локальным нагревом шихты и затем протекает самопроизвольно в режиме теплового взрыва. Недавно установленное явление связывания азота воздуха при горении порошкообразных металлов открывает широкие возможности синтеза керамических нитридсодержащих материалов для промышленного производства. При горении НП алюминия наблюдаются две стадии, различающиеся по температуре: низкотемпературная (1000...1200 °C) и высокотемпературная (2200...2400 °C), сопровождающаяся относительно небольшими колебаниями температуры (в пределах 200 °C). Согласно ранее предложенному объяснению резкие снижения температуры связаны с образованием в газовой фазе нитрида алюминия с поглощением теплоты. По-видимому, уменьшение температуры связано со снижением скорости взаимодействия алюминия с кислородом (экзотермический процесс) и с повышением скорости взаимодей-

ствия алюминия с азотом (эндотермический процесс) и т. д. Образующиеся фазы нитридов алюминия представляют нитевидные кристаллы толщиной 1...2 мкм и длиной до 40 мкм. Применение НП позволяет получать керамические материалы с более высоким выходом нитридов и более высокой дисперсностью.

2.12.1. Методика получения нанопорошков

В качестве объекта исследования использовались НП Al, W и Mo, полученные с помощью ЭВП в аргоне (рис. 2.3.1). В табл. 2.12.1 приведены следующие электрические параметры получения НП: зарядное напряжение емкостного накопителя энергии U_0 ; емкость накопителя энергии C ; индуктивность разрядного контура установки L ; длина взрываемого проводника l ; диаметр взрываемого проводника d ; давление аргона во взрывной камере P ; удельная энергия, введенная в проводник, отнесенная к энергии сублимации металла W/W_s ; удельная энергия дуговой стадии разряда, отнесенная к энергии сублимации металла W_d/W_s .

Таблица 2.12.1

Условия электрического взрыва вольфрамовых, молибденовых и алюминиевых проводников

Металл	U_0 , кВ	C , мкФ	L , мкГн	l , мм	d , мм	P , Па	W/W_s	W_d/W_s
W	13,7	2,250	0,04	60	0,200	$1,5 \cdot 10^5$	0,45	0,78
Mo	12,4	2,250	0,04	60	0,200	$1,5 \cdot 10^5$	0,61	0,61
Al	24,0	2,018	0,04	80	0,350	$1,5 \cdot 10^5$	1,45	0,38

2.12.2. Методики исследований

Микроструктура исходных НП была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6500 F фирмы «Jeol», Япония. Смеси электровзрывных НП для эксперимента были приготовлены методом сухого смешения, точность содержания компонентов составляла $\pm 1,5$ %. Подготовленные образцы подвергали ДТА и определяли параметры химической активности исследуемых НП и их смесей: температуру начала окисления $T_{н.о.}$, степень окисленности α , %, максимальную скорость окисления V_{\max} , мас. %/с и удельный тепловой эффект. ДТА проводили по стандартной методике (режим линейного нагрева, атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град/мин). Вольфрамсодержащие образцы были исследованы с помощью дериватографа Q-1500. Для данных образцов был определен относительный удельный тепловой эффект $\Delta H/\Delta t$, отн. ед. Молибденсодержащие образцы были исследованы с помощью термоанализатора SDT Q 600 Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Данное оборудование позволяет определить абсолютный удельный тепловой эффект ΔH ,

Дж/г. Для определения фазового состава промежуточных продуктов горения их подвергали РФА (ДРОН-3М). Присутствующие фазы были определены с помощью картотеки JCPDS ICDD. Микроструктура полученных спеков была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol», Япония. Для получения компактных керамических нитридсодержащих образцов использовали метод горячего изостатического прессования (среда – азот, температура – 1600 °С, давление прессования – 460 кПа, время спекания при максимальной температуре – 20 мин). Измерение микротвердости полученных образцов проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3.

2.12.3. Характеристики исходных нанопорошков

На рис. 2.12.1 представлены микрофотографии НП алюминия, молибдена и вольфрама. НП алюминия состоит из частиц диаметром 100 нм, но присутствуют и частицы большего диаметра – порядка 200 нм. Вместе с тем присутствует много частиц и меньшего диаметра – 50...60 нм. Форма частиц близка к сферической, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна ~12 м²/г. НП вольфрама состоит из более мелких сферических частиц (диаметр 100 нм) и характеризуется площадью удельной поверхности, равной 3,2 м²/г. В отличие от НП алюминия и вольфрама НП молибдена состоит из частиц неправильной формы, которые образовались путем спекания более мелких частиц. Фрагменты спеков имеют размер от 0,05 до 0,4 мкм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляет 5,4 м²/г.

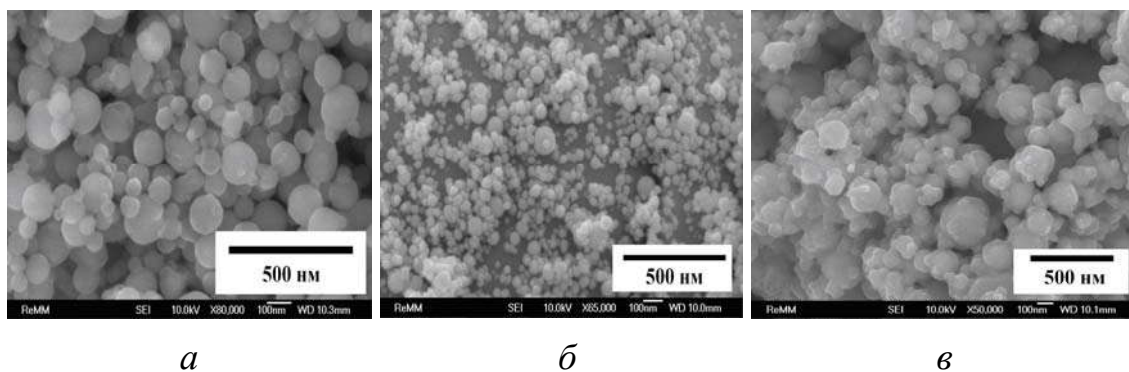


Рис. 2.12.1. Микрофотографии исходных НП: а) Al, б) W, в) Mo

2.12.4. Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты ДТА показали, что при нагревании в воздухе окисление НП протекает сначала относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим горения. Состав и параметры химической активности исследуемых смесей приведены в табл. 2.12.2, 2.12.3.

Таблица 2.12.2

*Состав исследуемых смесей НП алюминия и вольфрама
и параметры их химической активности*

Состав образца, мас. %		$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H/\Delta t,$ отн. ед
Al	W				
100	0	400	45,9	0,10	2,5
90,9	9,1	380	50,3	0,10	2,9
83,3	16,7	380	58,5	0,41	3,5
71,4	28,6	380	56,2	0,05	3,3
62,5	37,5	380	53,0	0,04	3,2
55,6	44,4	380	46,8	0,04	2,9
0	100	320	24,1	0,03	1,6

Из табл. 2.12.2 следует, что смеси НП начинают окисляться при 380 °С. Данная температура является промежуточной между температурами начала окисления НП алюминия и вольфрама без добавок. В зависимости от соотношения Al–W величины параметров химической активности проходят через максимум, который соответствует образцу, содержащему 16,7 мас. % НП вольфрама. С повышением содержания добавки НП вольфрама в смеси после достижения максимума параметров химической активности они заметно уменьшались, приближаясь к параметрам химической активности НП вольфрама.

Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 мас. % НП вольфрама, три параметра химической активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. Этот эффект можно объяснить наличием супераддитивности – оптимальными условиями для процесса горения (синергетический эффект).

Таблица 2.12.3

*Состав исследуемых смесей НП алюминия и молибдена
и параметры их химической активности*

Состав образца, мас. %		$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H, \text{Дж}/\text{г}$
Al	Mo				
100	0	450	63,8	0,130	4995
90,9	9,1	400	52,5	0,130	4265
83,3	16,7	380	42,8	0,080	4612
71,4	28,6	370	20,3	0,020	4020
62,5	37,5	360	50,7	0,012	3775
55,6	44,4	355	50,1	0,010	3827
20	80	350	42,4	0,010	2938
0	100	350	42,3	0,007	3299

Из табл. 2.12.3 следует, что добавка НП молибдена способствовала монотонному уменьшению температуры начала окисления смесей: от 450 °С для НП алюминия без добавок до 350 °С для НП молибдена без добавок. Остальные параметры химической активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1200 °С степень окисленности смесей НП была ниже, чем НП алюминия без добавок, и проходила через минимум (20,3 %) для образца, содержащего 28,6 мас. % НП молибдена. Что касается величины удельного теплового эффекта, то для смесей он был меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом удельный тепловой эффект с увеличением содержания добавки НП молибдена уменьшался.

Для изучения промежуточных продуктов горения исследуемых смесей их зажигали на воздухе. Процесс горения останавливали раздавливанием горячей смеси между двумя массивными металлическими пластинами, таким образом обеспечивая повышенный теплоотвод и прекращение доступа воздуха. Полученные спеки дезагрегировали и просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм. Согласно РФА (рис. 2.12.2), в состав промежуточных продуктов горения исследуемых смесей входят: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия, шпинель и недогоревшие металлы.

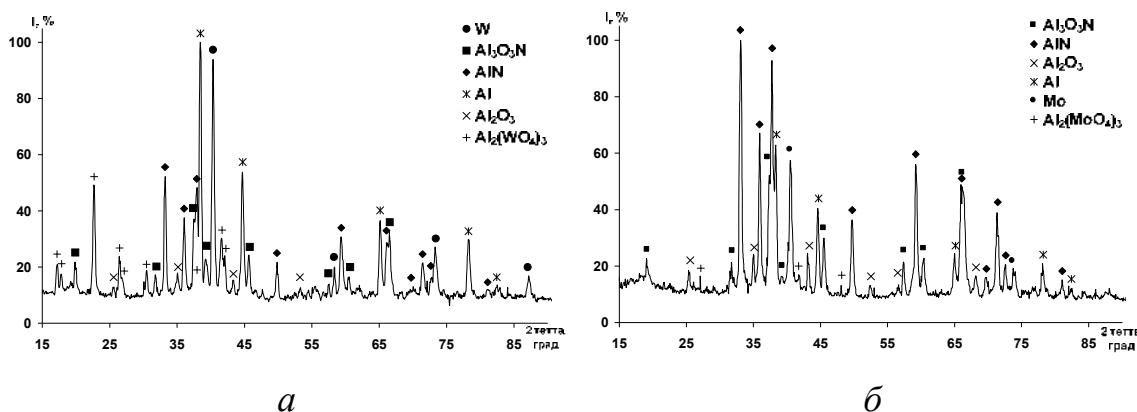
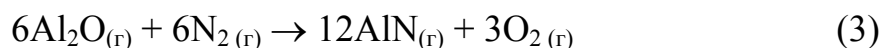
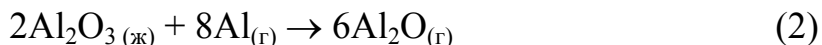
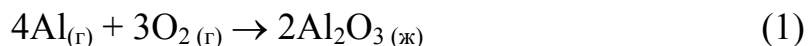


Рис. 2.12.2. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП Al с НП а) W (16,7 мас. %); б) Mo (28,6 мас. %)

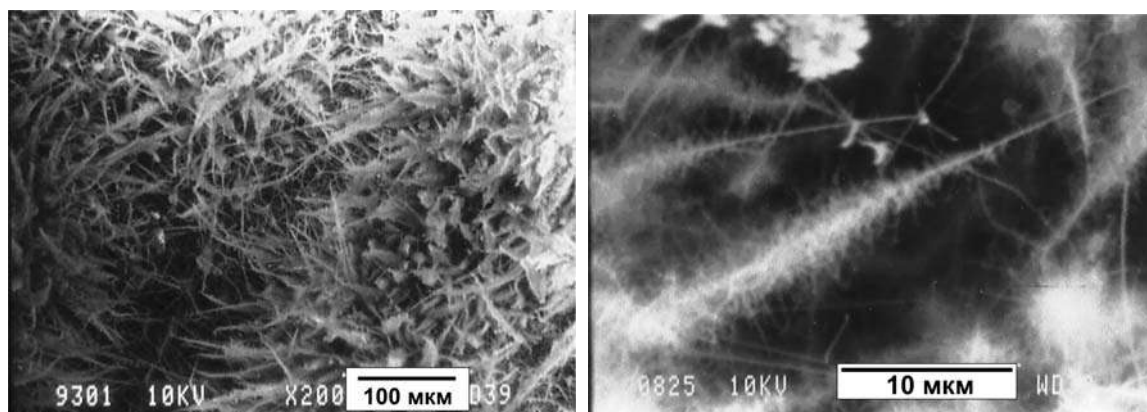
Согласно результатам электронной микроскопии, при горении исследуемых смесей в воздухе в промежуточных продуктах стабилизируются двухуровневые нитевидные кристаллы: на кристаллы толщиной 0,1...0,5 мкм в перпендикулярном направлении осажжены кристаллы меньшей толщины – менее 0,1 мкм (рис. 2.12.3). Вероятно, что такая иерархическая структура образовалась в течение двух высокотемпературных циклов: повышения температуры и конденсации кристаллов

большей толщины, а нагрев до меньшей температуры с конденсацией нитрида алюминия из газовой фазы приводит к образованию более тонких, но менее устойчивых к нагреву нитевидных кристаллов.

При высоких температурах (более 2000 °С) возможно протекание следующих реакций:



Согласно термодинамическим расчетам, реакция (1) является экзотермической, а реакция (3) – сильно эндотермической. Реакция (2) протекает со слабым тепловым эффектом, поэтому результатом реакции (1–3) является охлаждение конечных продуктов, получающихся по реакции (3), то есть газообразного нитрида алюминия. Охлаждение приводит к конденсации AlN в виде нитевидных кристаллов.



а

б

Рис. 2.12.3. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смесей НП Al с НП а) W (16,7 мас. %); б) Mo (28,6 мас. %)

Измельченные промежуточные продукты горения смесей, содержащие двухуровневые нитевидные кристаллы, подвергали горячему изостатическому прессованию, диаметр полученных образцов – 14 мм, толщина – 5 мм. Кажущаяся плотность спрессованных образцов составляла ~3 г/см³. После шлифовки и полировки упрочненных нитевидными кристаллами образцов была измерена их микротвердость: для вольфрамсодержащего образца – 12914 МПа, а для молибденсодержащего – 11300 МПа.

Таким образом, определены составы смесей НП и условия синтеза сжиганием нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения. Установлено, что при горении в воздухе смеси НП алюминия и

вольфрама ($16,7 \pm 0,25$ мас. %) в промежуточных продуктах стабилизируются двухуровневые нитевидные кристаллы: на нити большей толщины в перпендикулярном направлении осажжены более мелкие кристаллы.

Предложен механизм формирования нитевидных кристаллов нитридов алюминия при горении НП алюминия в условиях высоких температур. Стабилизация нитридов алюминия происходит при протекании эндотермической реакции взаимодействия субоксида алюминия с молекулярным азотом.

Получены компактные образцы композиционных материалов, упрочненные нитридсодержащими керамическими порошками, содержащими нитевидные кристаллы нитридов алюминия и тугоплавкие металлы: микротвердость вольфрамсодержащего образца составляла 12914 МПа, молибденсодержащего – 11300 МПа.

2.13. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе

Изучение явления химического связывания азота воздуха при горении ряда порошкообразных металлов, бора и кремния показало, что имеется ряд вопросов, требующих более детального исследования. В частности, необходимо исследовать причины кинетического торможения термодинамически разрешенного процесса окисления нитридов до оксидов. Охлаждение продуктов сгорания до температуры устойчивости нитрида алюминия (<800 °C) протекает в течение десятков секунд, что по расчетам достаточно для полного окисления нитрида. Тем не менее содержание фазы AlN в продуктах сгорания НП алюминия превышает 50 % и может быть увеличено на 12 % за счет добавок НП Fe, Mo, W. К настоящему времени кроме AlN получены: BN, Si₃N₄, ZrN, TiN, CrN и Cr₂N, LaN, GaN.

Изучение состава промежуточных продуктов горения в воздухе НП алюминия и его смесей с порошком хрома, НП Mo и W является сложной междисциплинарной задачей [20].

2.13.1. Характеристики порошков и методики исследования

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью ЭВП в среде газообразного аргона (рис. 2.3.1). Согласно принятой схеме исследований НП алюминия был изучен с помощью СЭМ (рис. 2.13.1).

НП алюминия представлял собой частицы диаметром 100 нм, но в нем присутствовали и частицы большего диаметра – порядка 200 нм. Вместе с тем было много частиц и меньшего диаметра – 50...60 нм. Форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломе-

раты частиц, которые были частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) была равна $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$.

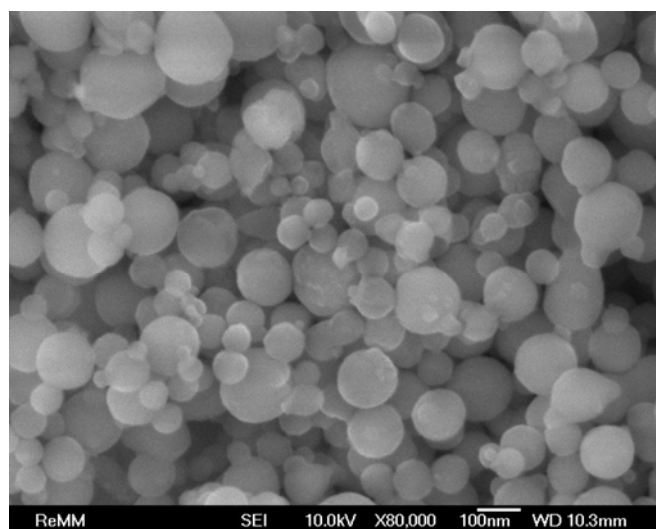


Рис. 2.13.1. Микрофотография нанопорошка алюминия (введенная в проводник энергия – 1,83, давление аргона – $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$)

По данным РФА НП алюминия состоит из одной фазы – металлического алюминия, а оксидно-гидроксидная оболочка, по-видимому, рентгенаморфна, и ее рефлексy на рентгенограмме отсутствуют.

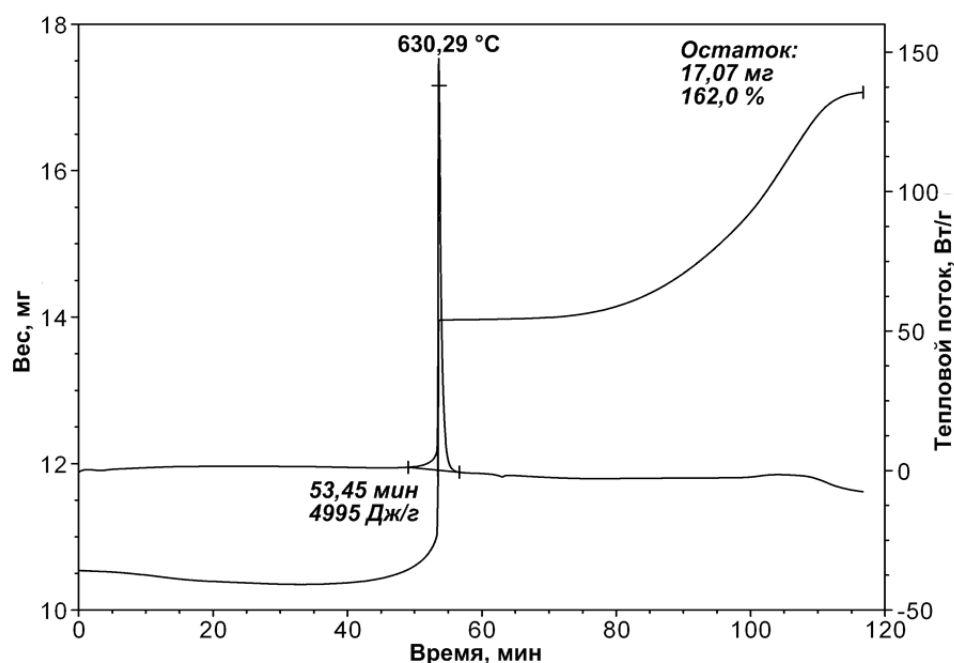


Рис. 2.13.2. Термограмма исходного нанопорошка алюминия

При нагревании в воздухе, согласно результатам ДТА (рис. 2.13.2), НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими, используемыми в данной работе порошками. В то же время частицы НП

алюминия защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой: в сравнении с исследуемыми в работе НП (Mo, W) алюминиевый имеет наиболее высокую термическую устойчивость – для него характерна самая высокая температура начала окисления.

По ТГ заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~3 мас. %). Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер.

Для изучения продуктов сгорания исследуемого НП алюминия образец массой 4 г был сожжен в воздухе. Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 2.13.3): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия. Необходимо отметить, что 100%-й по интенсивности рефлекс относится к фазе нитрида алюминия. Соотношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$, по данным РФА, в продуктах полного сгорания составляло 3,2 : 1,0.

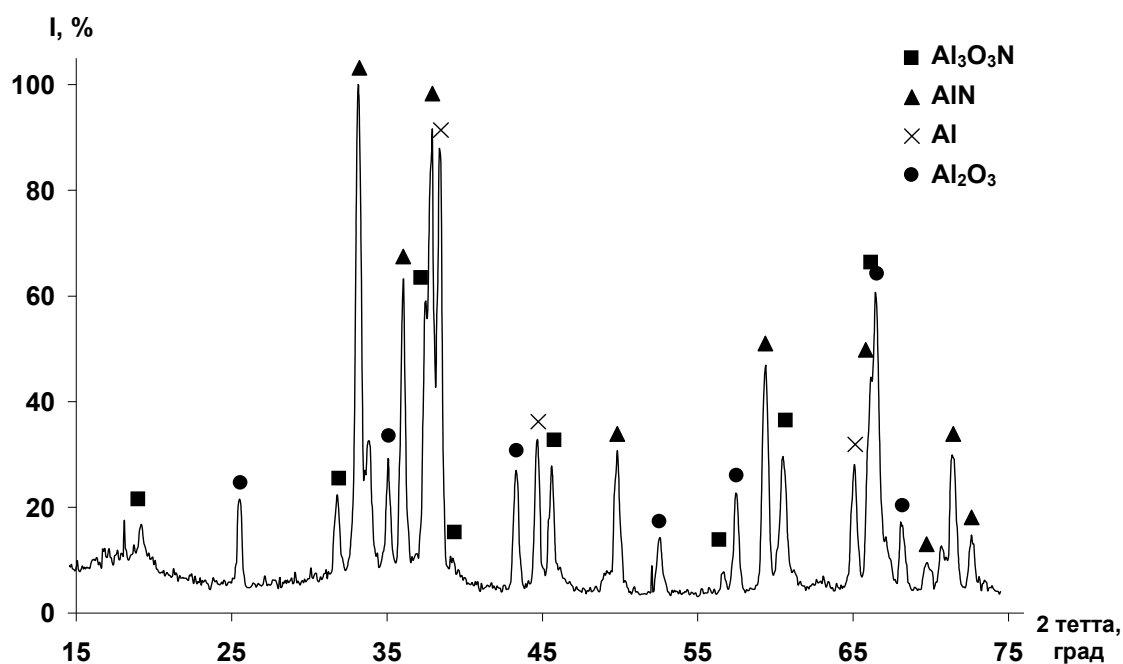


Рис. 2.13.3. Типичная рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе нанопорошка алюминия

Для получения промежуточных продуктов горения в воздухе была использована стандартная навеска (4 г) НП алюминия. После прерывания процесса горения путем раздавливания горячей навески между двумя стальными пластинами при достижении горящим НП максимальной температуры и последующего охлаждения промежуточные продукты были исследованы с помощью РФА (рис. 2.13.4).

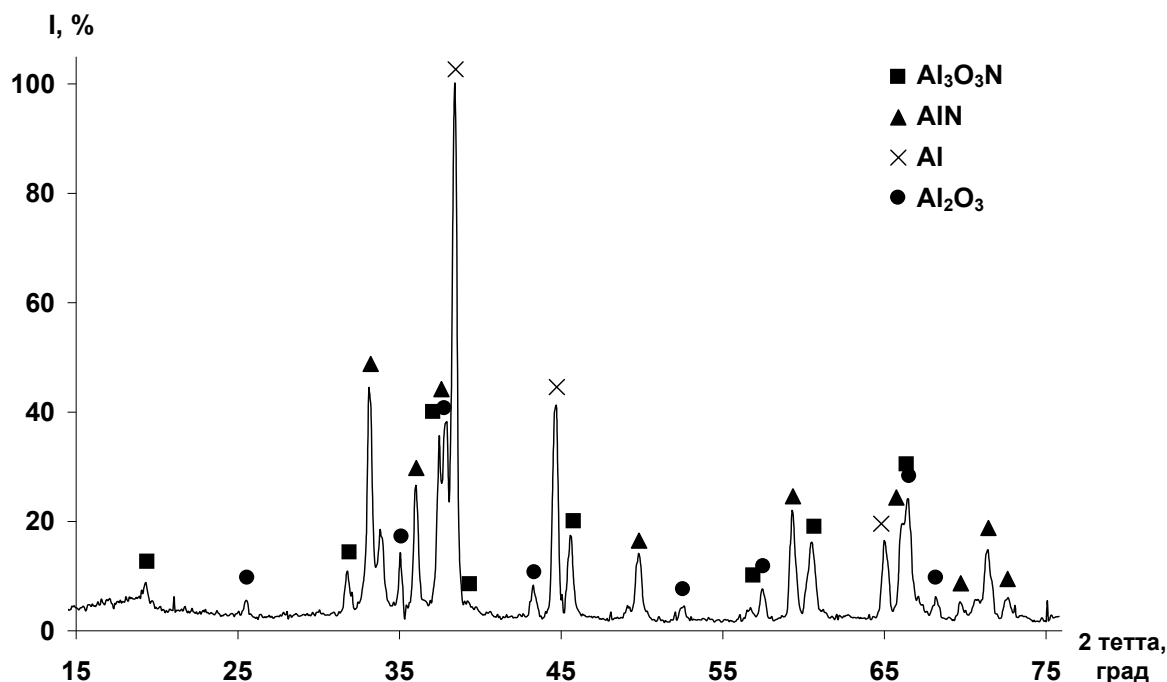


Рис. 2.13.4. Рентгенограмма промежуточных продуктов горения в воздухе нанопорошка алюминия

Промежуточные продукты горения НП алюминия представляли собой пористые спеки, состоящие из различных по морфологическим характеристикам структур. Основу спеков составляли сфероподобные образования, осажденные из газовой фазы и состоявшие из длинных (до 30 мкм) и тонких (до 0,5 мкм) игольчатых кристаллов. Присутствовали также спеки сферической и неправильной форм, состоявшие из кристаллитов до 1 мкм, вероятнее всего образованных путем спекания окисленных исходных частиц НП. Пространство между агломератами было заполнено мелкими (длиной 1...5 мкм) изогнутыми нитевидными кристаллами, расположенным хаотично.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения был аналогичен составу продуктов сгорания НП алюминия, но 100%-й рефлекс принадлежал фазе металлического алюминия. Следующий по интенсивности рефлекс принадлежал фазе нитрида алюминия. Соотношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ для промежуточных продуктов горения было равно 3,4 : 1,0.

Порошок хрома

В работе был использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный распылением расплава хрома в среде аргона при атмосферном давлении. Размер частиц порошка не превышал 40 мкм. Порошок представлял собой округлые неограниченные частицы неправильной формы. Насыпная плотность – 2,25 г/см³. Площадь удельной поверхности со-

ставляла $\sim 0,03 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошок хрома имел серый цвет. Содержание элементного хрома в порошке составляло 99,4 %. Температура начала окисления порошка хрома превышала 450°C .

Характеристики исходного нанопорошка молибдена

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия. НП молибдена также был получен с помощью электрического взрыва молибденового проводника в среде газообразного аргона.

НП молибдена состоял из частиц неправильной формы, которые образовались путем спекания более мелких частиц. Фрагменты спеков имели размер от 0,05 до 0,4 мкм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляла $5,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

При нагревании НП молибдена (рис. 2.2.2, с. 53) процесс его окисления протекал в две стадии с максимумами 441°C и 517°C , что сопровождалось увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупная фракция. Аналогичный эффект наблюдался для НП никеля, алюминия, сплава цинка и других НП, полученных с помощью электрического взрыва проводников. Необходимо также отметить, что MoO_2 при повышенных температурах практически мгновенно окисляется до MoO_3 и его можно получить только в восстановительной среде.

При дальнейшем нагревании, начиная с 784°C , наблюдается эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI).

На термограмме НП молибдена при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре НЧ, что для НП молибдена обнаружено впервые в работе [12].

Характеристики исходного нанопорошка вольфрама

НП вольфрама, как и НП алюминия, также получали с помощью электрического взрыва вольфрамового проводника в среде газообразного аргона. НП вольфрама состоял из сферических частиц диаметром 100 нм, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены (рис. 2.13.1). Площадь удельной поверхности (по БЭТ) была равна $\sim 3,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Основной фазой НП вольфрама, согласно РФА, являлся $\alpha\text{-W}$, а во фракции мелких частиц присутствовал $\beta\text{-W}$.

2.13.2. Результаты экспериментов

Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Исследуемые смеси (табл. 2.13.1) подвергали ДТА, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов. Типичная термограмма для смесей приведена на рис. 2.13.5. Добавка порошка хрома снижает параметры химической активности НП алюминия.

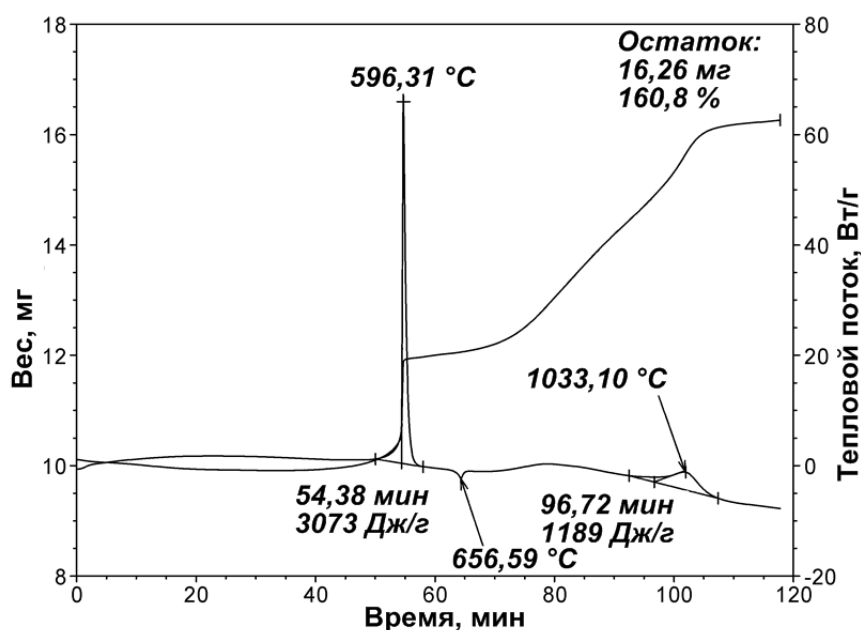


Рис. 2.13.5. Термограмма смеси нанопорошка алюминия с порошком хрома (9,1 мас. %): масса навески – 10 мг, атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град/мин

Согласно ДТА исходных порошков и их смесей, а также расчетам, величины параметров активности приведены в табл. 2.13.1.

Таблица 2.13.1

Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{н. о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
	Al	Cr				
1	100	0	450	63,8	0,13	4995
2	90,9	9,1	544	62,8	0,09	3073
3	83,3	16,7	521	59,9	0,09	3027
4	71,4	28,6	556	51,4	0,05	2696

Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления ($T_{н.о}$) смесей, несмотря на равные $T_{н.о}$ (450 °С) НП алюминия и порошка хрома. С увеличением содержания добавки порошка хрома степень окисленности (α) и максимальная скорость окисления смесей (V_{max}) понижается. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП алюминия.

Продукты сжигания смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 2.13.1) были подожжены в воздухе. Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали. Горение смесей было прервано при температуре выше 2000 °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 мас. % хрома, сгорал до конца.

После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков были отобраны неразрушенные фрагменты и исследованы их характеристики с помощью СЭМ и РФЭС.

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома представляют собой спеки округлой формы и размером от единиц до сотен микрометров. Сами спеки состоят из фрагментов (кристаллитов) размером менее 5 мкм. Отдельные области спеков заполнены нитевидными кристаллами длиной несколько десятков микрометров. Толщина нитевидных кристаллов не превышала 0,5 мкм. Наиболее характерны кристаллы толщиной 0,2...0,3 мкм.

Увеличение содержания хрома в смеси (16,7 мас. %) привело к появлению более коротких и более крупных нитевидных кристаллов: толщиной несколько десятков и длиной несколько сотен микрометров. В отличие от предыдущих спеков, в структуре рассматриваемых спеков наблюдали паутинообразные нитевидные кристаллы, выросшие из одной точки. Их толщина была еще меньше, чем для предыдущего образца спека, и составляла 0,1...0,2 мкм.

Конечные продукты горения контрольного образца, содержащего 26,8 мас. % порошка хрома, в отличие от образцов промежуточных продуктов горения, представляют собой спеки, состоящие в основном из нитевидных кристаллов толщиной 0,1...1 мкм и длиной более 400 мкм. Образовавшиеся кристаллы имели определенную направленность в пространстве.

Проведенные исследования показали, что продукты горения смесей НП алюминия с порошком хрома после разрушения спеков представляли собой слабо связанные кристаллы различных фаз. Продукты на 70...80 % представляют собой частицы с условным диаметром менее 1 мкм, то есть являются субмикронными порошками.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Согласно РФА, состав продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома представлен следующими фазами: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), несгоревшие металлы (Al^0 и Cr^0) и интерметаллид состава (Al_8Cr_5). Наиболее интересен факт присутствия нитридов хрома (Cr_2N , CrN), что свидетельствует о явлении связывания азота воздуха *d*-элементом VI группы, которое было обнаружено впервые в работе [12.].

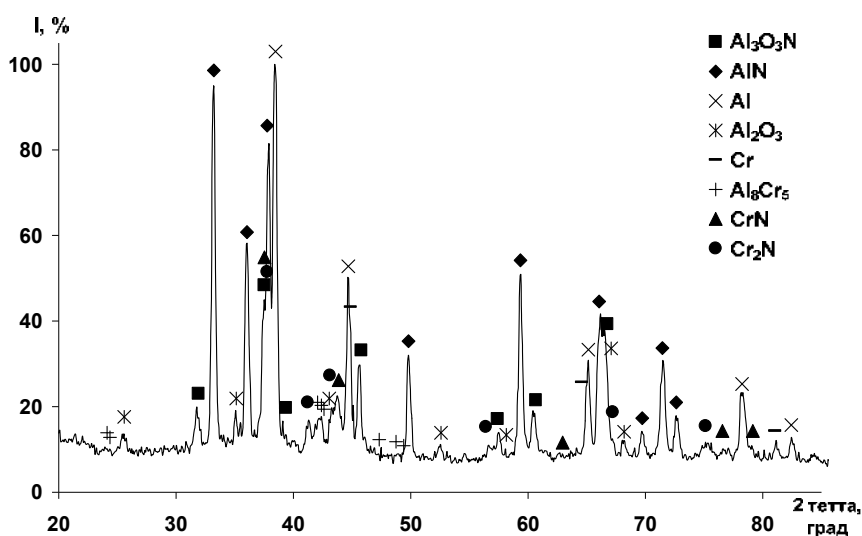


Рис. 2.13.6. Фазовый состав промежуточных продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с порошком хрома (горение в стальном тигле)

Необходимо отметить, что в состав промежуточных продуктов входят следующие фазы: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия, нитриды хрома, остаточные металлы и интерметаллид Al_8Cr_5 .

Для расчета отношений $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Для сравнения эти соотношения были определены для продуктов сгорания и промежуточных продуктов горения НП алюминия без добавок: отношения $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ практически одинаковы – $3,2 : 1,0$ и $2,9 : 1,0$, а отношения $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ – $2,2 : 1,0$ и $1,6 : 1,0$ соответственно (рис. 2.13.6). Добавка порошка хрома (9,1 мас. %) приводила к значительному росту обоих отношений: отношение $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ возросло до $5,0 : 1,0$, а отношение $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ – до $3,2 : 1,0$ раза. При увеличении содержания порошка хрома в исходной смеси оба отношения изменяются симбатно, проходя через максимум: $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2 : 1,0$, а $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N} = 4,5 : 1,0$.

Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Исследуемые смеси (табл. 2.13.2) подвергали ДТА, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

При содержании НП молибдена менее 30 мас. % термограмма имела вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдался один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 % соответственно для НП алюминия).

На основе данных термического анализа и расчетов были определены параметры химической активности (табл. 2.13.2).

Таблица 2.13.2

Состав исследуемых смесей нанопорошков алюминия и молибдена и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
	Al	Mo				
1	100	0	450	63,8	0,13	4995
5	90,9	9,1	400	52,5	0,13	4265
6	83,3	16,7	380	42,8	0,08	4612
7	71,4	28,6	370	20,3	0,02	4020

Параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления ($V_{\max}, \text{мас.}/\text{с} \%$) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1200 °С степень окисленности ($\alpha, \%$) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок и проходила через минимум (20,3 %) для образца 7. Что касается величины удельного теплового эффекта ($\Delta H, \text{Дж/г}$), то для смесей он был меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом ΔH с увеличением содержания добавки НП молибдена уменьшался.

Следует отметить, что для НП и их смесей не наблюдалось признаков пирофорности, и это обеспечивало безопасные условия при работе со смесями. По данным РФА, НП молибдена состоял из одной фазы – альфа-молибдена ($\alpha\text{-Mo}$). Оксидная оболочка на частицах исследуемых НП составляла от 2 до 10 нм, и на частицах молибдена ее толщина не превышает 4 нм. В то же время в условиях ЭВП и при пассивировании возможно произошло спекание НЧ, что заметно на электронномикроскопической фотографии, но и в таком состоянии НП характеризовались высокой дисперсностью ($S_{\text{уд}} = 5 \dots 6 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой реакционной способностью (табл. 2.13.2).

Таким образом, использование только НП не приводит к спеканию и заметному понижению дисперсности промежуточных продуктов горения, которые являются непрочными спеками субмикронных частиц.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена

По данным РФА во всех продуктах сгорания присутствовал несгоревший молибден, в том числе и в образце при полном его сгорании (рис. 2.13.7).

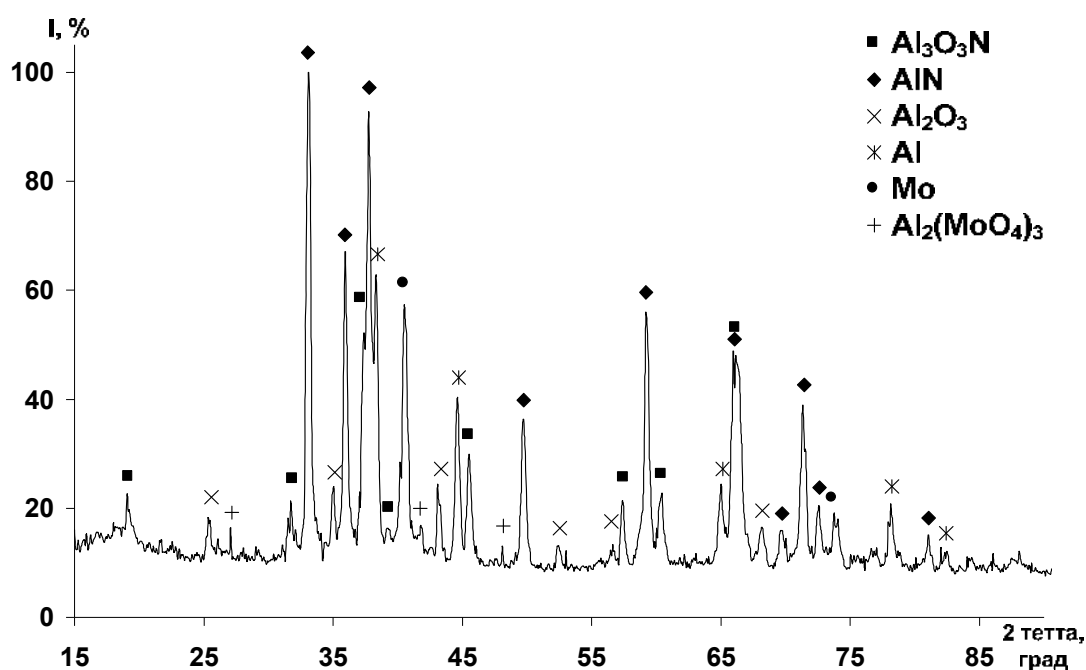


Рис. 2.13.7. Фазовый состав промежуточных продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошков алюминия и молибдена (горение в стальном тигле)

С увеличением содержания алюминия растет относительное содержание нитрида алюминия: без учета коэффициентов рассеяния рентгеновского излучения для состава алюминий–молибден (16,7 мас. %) 100%-е рефлекс нитрида алюминия и молибдена сравнимы по интенсивности, для смеси алюминий–молибден (9,1 мас. %) рефлекс нитрида алюминия имеет интенсивность 100 %, а рефлекс молибдена – только 80 %. Во всех шихтах присутствуют одинаковые кристаллические фазы: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) и остаточные металлы (Al^0 и Mo^0). Соотношение фаз в зависимости от состава исходных смесей изменяется. В то же время ни в одном образце шихты оксиды молибдена не обнаружены. Также в продуктах горения смесей молибден–алюминий не образуются интерметаллиды.

Для расчета отношений $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена. С добавлением НП молибдена в НП алюминия наблюдается рост соотношения $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ до состава исходной смеси с 28,6 мас. % добавки по сравнению с продуктами горения НП алюминия без добавок: (максимум 5,5 : 1,0) и затем плавное уменьшение этого параметра до 4,3 : 1,0 (44,4 мас. % НП молибдена). Отношение $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ изменялось немонотонно, и для исходной смеси с 28,6 мас. % НП молибдена его величина стала практически равной соотношению $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ для продуктов горения НП алюминия без добавок. Необходимо отметить, что при полном сгорании в воздухе смеси с 28,6 мас. % НП молибдена отношение $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшается с 5,5 : 1,0 до 3,3 : 1,0, а отношение $\text{AlN} : \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ – увеличивается с 1,6 : 1,0 до 3,4 : 1,0.

Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама

Исследуемые смеси (табл. 2.13.3) подвергали ДТА, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов. Согласно ДТА исходных порошков и их смесей и расчетам параметры активности приведены в табл. 2.13.3.

Таблица 2.13.3

Состав исследуемых смесей нанопорошков алюминия и вольфрама и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}}, \text{мас. \%}/\text{с}$	$\Delta H/\Delta t, \text{отн. ед.}$
	Al	W				
1	100	0	400	45,9	0,10	2,5
8	90,9	9,1	380	50,3	0,10	2,9
9	83,3	16,7	380	58,5	0,41	3,5
10	71,4	28,6	380	56,2	0,05	3,3

Температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) НП алюминия составляла 400 $^\circ\text{C}$, а НП вольфрама – 320 $^\circ\text{C}$. С ростом содержания НП вольфрама в смесях $T_{\text{н.о.}}$ не изменялась (табл. 2.13.3). Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 мас. % НП вольфрама, три параметра активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. При нагревании в воздухе вначале окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с нанопорошком вольфрама

Согласно результатам РФА, как при полном сгорании смеси НП алюминия и вольфрама, так и при остановке горения основной фазой (исключение – образец с исходным содержанием НП вольфрама, равным 9,1 мас. %), основной фазой является альфа-вольфрам (α -W). С ростом содержания вольфрама относительные интенсивности рефлексов других фаз снижаются. В продуктах присутствуют фазы нитрида алюминия (AlN), оксинитрида алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксида алюминия (α - Al_2O_3), вольфрамата алюминия ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$) и остаточных металлов (Al^0 и W^0). По мере увеличения содержания алюминия в исходных смесях доля несгоревшего его остатка растет. Следует отметить, что в промежуточных продуктах горения практически отсутствуют фазы оксидов вольфрама, что связано с восстановительной средой, создаваемой НП алюминия (Al^0). Лишь в продуктах горения исходной смеси, содержащей 20 мас. % алюминия, обнаружены следы оксида вольфрама (WO_3). Таким образом, путем изменения соотношения вольфрам–алюминий происходит регулирование состава продуктов при неполном сгорании, причем они в своем составе не содержат оксидов вольфрама. Также в условиях горения, согласно РФА, не образуются интерметаллиды.

Для расчета отношений AlN : Al_2O_3 и AlN : $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП вольфрама. Добавление НП вольфрама к НП алюминия приводит к практически монотонному росту отношений AlN : Al_2O_3 и AlN : $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$. Необходимо отметить, что для продуктов полного сгорания смеси, содержащей 28,6 мас. % НП вольфрама, характерен значительный рост отношения AlN : $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ с 2,6 : 1,0 до 5,0 : 1,0, при практически неизменном отношении AlN : Al_2O_3 : 4,3 : 1,0 и 4,4 : 1,0 соответственно.

2.13.3. Обсуждение результатов

Добавки порошков *d*-металлов к НП алюминия и прерывание горения их смесей приводят к росту соотношения AlN : Al_2O_3 и AlN : $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$: если в промежуточных продуктах горения НП алюминия оно равно 2,9 : 1,0 и 1,6 : 1,0 соответственно, то для смесей с порошком хрома оно достигает 5,2 : 1,0 и 4,5 : 1,0; с НП молибдена – 5,5 : 1,0 и 3,2 : 1,0; с НП вольфрама – 5,0 : 1,0 и 2,8 : 1,0. Продукты горения исследуемых смесей содержат больше AlN в сравнении с содержанием $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$. Образование AlN в качестве самостоятельной кристаллической фазы предполагает взаимодействие алюминия в объеме пространства и в течение определенного времени только с азотом, а оксинитрид, по видимому, является продуктом окисления нитрида алюминия. Повы-

шенный выход AlN относительно выхода Al_2O_3 позволяет сделать заключение о том, что в присутствии добавок Cr, Mo, W, на начальной стадии горения алюминий в основном реагирует с азотом, а не с кислородом воздуха. При полном сгорании алюминия без добавок выход AlN составляет около 50 мас. %, а с добавками – выход увеличивается примерно в 2 раза. В то же время образование AlN в газовой фазе является эндотермическим процессом, поэтому необходимо принять, что значительная часть $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующаяся с большим экзоэффектом, переходит в нитрид алюминия с эндоэффектом. Экспериментально колебательные процессы наблюдали во многих работах, но термодинамическое объяснение было предложено в работе. Учитывая, что практический выход AlN с добавками достигает только 66 %, значительная часть нитрида алюминия, как промежуточного продукта, переходит в оксиды алюминия. Полученные результаты позволяют экспериментально показать, что часть нитрида алюминия доокисляется при полном горении, а с помощью добавок изучаемых *d*-металлов и прерывания горения можно увеличить относительное содержание нитрида алюминия в шихте.

Таким образом, методами электронной микроскопии, ДТА и РФА изучены промежуточные продукты горения НП алюминия и его смесей с порошком хрома и НП молибдена и вольфрама. В работе использован грубодисперсный порошок хрома марки ПХ1С и НП, полученные с помощью ЭВП в аргоне.

Установлено, что добавки порошка хрома, НП молибдена и вольфрама в НП алюминия повышают выход нитрида алюминия в сравнении с оксидом алюминия максимально в 2 раза в промежуточных продуктах горения в воздухе.

Показано, что практический выход AlN достигает 66 % при горении НП алюминия с добавкой вольфрама, а без добавок – 50 %. Согласно полученным результатам, увеличение выхода AlN в 2 раза в присутствии добавок Cr, Mo, W предполагает накопление нитрида и уменьшение теплового эффекта.

Установлено, что при температуре выше 2000 °С процесс окисления алюминия до оксидов остается экзотермическим, а до нитрида – эндотермическим: вероятно, их чередование приводит к колебательным процессам: к повышению–понижению температуры (± 200 °С), скорости увеличения массы и др.

2.14. Получение нитридсодержащих керамических продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе

Современное развитие науки и техники требует создания новых керамических и композиционных материалов, способных выдерживать высокие температуры и работать в химически агрессивных средах. Среди керамических материалов в последнее время все больше привлекают внимание нитриды элементов III и IV групп Периодической системы. Известно, что керамика на основе нитрида алюминия характеризуется высокой теплопроводностью ($280 \text{ Вт}^2/\text{м}\cdot\text{К}$), сравнимой с теплопроводностью металлического серебра. В то же время AlN является хорошим диэлектриком ($\rho_v < 10^{-13} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и имеет достаточно высокую твердость (12 ГПа). AlN не смачивается многими жидкими металлами: алюминием, галлием и др. Благодаря своим особым свойствам керамика и покрытия на основе нитридов титана и циркония представляют интерес для техники и различных технологий. Нитрид циркония – материал с высокой твердостью, высокой стойкостью к действию растворов щелочей. Покрытия из нитрида титана обладают высокой износостойкостью и широко используются в качестве декоративных покрытий «под золото». Композиционные материалы на основе нитридов также широко используются в микроэлектронике и перспективны в металлообрабатывающей промышленности. Известные промышленные способы получения нитридов титана и циркония, в том числе и СВС, имеют ряд недостатков: требуют сложного оборудования, процесс происходит при высоком давлении. При этом необходимо использовать азот высокой чистоты. Продукты синтеза представляют собой плотно спеченные материалы, поэтому их обычно измельчают в шаровых мельницах. Все это приводит к высоким энергозатратам.

Синтез нитридсодержащих керамических порошков сжиганием в воздухе порошков металлов имеет ряд преимуществ в сравнении с промышленными способами и СВС: низкие энергозатраты, отсутствие необходимости в сложном оборудовании, наличие плавно меняющихся слоев между различными кристаллическими фазами. При сжигании НП, в отличие от грубодисперсных порошков, значительная часть (до 90 %) продуктов синтеза имеет субмикронные размеры.

Использование порошков титана и циркония в промышленных масштабах связано с большой опасностью их возгорания. К тому же порошки титана и циркония являются более дорогостоящими в сравнении с их оксидами [21].

2.14.1. Методики экспериментов

В качестве объектов исследования использовали грубодисперсные порошки диоксидов титана (TiO_2) модификации рутил и циркония (ZrO_2) тетрагонального марки «чда», а также нанопорошок алюминия (НПАл), полученный с помощью ЭВП в среде аргона с помощью опытно-промышленной установки УДП-4Г (рис. 2.3.1).

Определение наноструктурных характеристик НПАл проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы Jeol (Япония). Площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) НП измеряли по методу БЭТ с использованием прибора ASAP2020.

Предварительно было определено влияние оксидов на параметры химической активности исходного НПАл, которые рассчитывали на основе данных ДТА с использованием дериватографа Q-1500 (Венгрия). Образцы нагревали с постоянной скоростью (10 град/мин) в атмосфере воздуха в интервале температур 20...900 °С. Реакционную способность НП оценивали по следующим параметрам химической активности: температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$, °С), степень окисленности (отношение массы окисленного металла к массе исходного металла в образце, α , %), максимальная скорость окисления металла (максимальное увеличение массы образца, $V_{\text{ок}}$, мас. %/мин.).

РФА исследуемых смесей проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3,0 по методу порошка с использованием $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучения. Для идентификации кристаллических фаз, входящих в состав НП и продуктов их горения, использовали картотеку JCPDS ICDD.

2.14.2. Результаты и обсуждение

Изучение микроструктурных характеристик грубодисперсного порошка TiO_2 показало, что его частицы представляют собой мелкие агломераты неправильной формы (рис. 2.14.1, а). Структура порошка ZrO_2 представлена столбчатыми и игольчатыми кристаллами длиной от 10 до 40 мкм (рис. 2.14.1, б).

Для изучения параметров химической активности смесей НПАл с TiO_2 и ZrO_2 при нагревании в воздухе готовили составы, содержащие разное содержание НПАл и диоксидов (метод сухого смешивания) (табл. 2.14.1). Грубодисперсные порошки TiO_2 и ZrO_2 предварительно просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм.

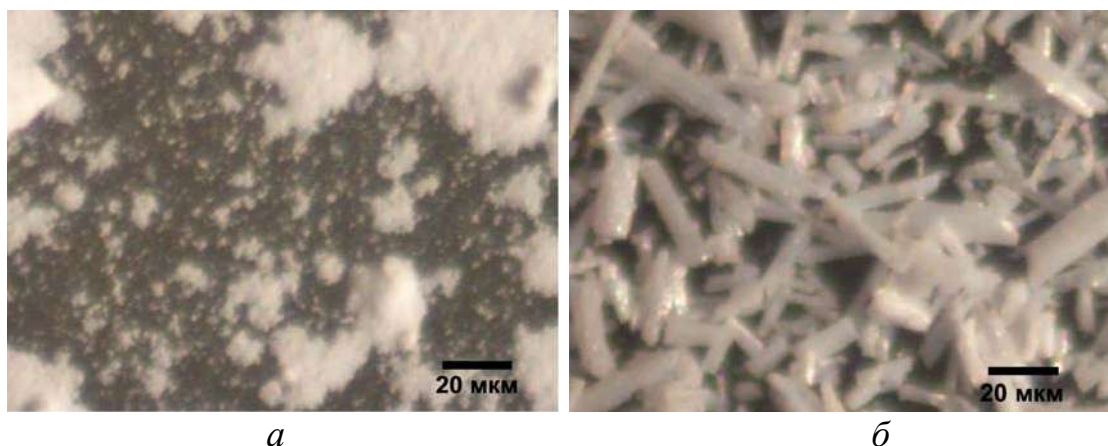


Рис. 2.14.1. Микрофотографии грубодисперсных порошков: а) TiO_2 ; б) ZrO_2

Анализ параметров химической активности смесей НПА1 с TiO_2 показал, что температура начала окисления, в основном, уменьшается с увеличением содержания НПА1 в смеси. В смеси, содержащей 3 % НПА1, при нагревании температура начала окисления составляла 480 °С, а в смеси с 81%-м содержанием НПА1 этот параметр минимален – 420 °С, тогда как для НПА1 без добавок температура начала окисления равна 500 °С (табл. 2.14.1, обр. 1, 2, 9).

Таблица 2.14.1

Параметры химической активности нанопорошка алюминия и его смесей с TiO_2

№	Состав	Температура начала процесса окисления, $T_{\text{но}} (\pm 5)$, °С	Степень окисленности металла, $\alpha^* (\pm 2 \%)$, %	Максимальная скорость окисления, $V_{\text{ок}}$, мас. %/мин
1	НПА1	500	47,5	4,8
2	НПА1 : $\text{TiO}_2=3 : 97$	480	0,7	7,4
3	НПА1 : $\text{TiO}_2=6 : 94$	490	27,2	6,9
4	НПА1 : $\text{TiO}_2=12 : 88$	420	28,7	6,1
5	НПА1 : $\text{TiO}_2=21 : 79$	430	34,1	5,2
6	НПА1 : $\text{TiO}_2=35 : 65$	420	35,7	4,3
7	НПА1 : $\text{TiO}_2=52 : 48$	420	39,0	4,7
8	НПА1 : $\text{TiO}_2=68 : 32$	430	52,7	1,0
9	НПА1 : $\text{TiO}_2=81 : 19$	420	47,8	3,2

* Расчет увеличения массы образца (Δm) проводился в пересчете на содержание НПА1 в смеси

Для степени окисленности алюминия характерно ее увеличение значений по мере роста содержания НПА1: начиная от 0,7 % для смеси с 3%-м содержанием НПА1 и до 47,8 % для смеси с 81%-м его содержанием. Исключением является смесь, для которой степень окисленности с 68%-м содержанием НПА1 составляла 52,7 % (табл. 2.14.1, обр. 8).

Приведенные значения степени окисленности рассчитывали, учитывая реакцию только металла с кислородом. Действительные значения степени окисленности выше, так как в качестве продуктов сгорания обнаружены нитриды.

Наибольшее значение максимальной скорости окисления смесей НПА1 с TiO_2 наблюдали для образца с 3%-м содержанием НПА1 (табл. 2.14.1, обр. 2), оно составляло 8,3 мас. %/мин., что примерно в 2 раза больше скорости окисления НПА1 без добавок. С ростом содержания НПА1 в образце наблюдалось уменьшение максимальной скорости окисления и при 81%-м содержании НПА1 составляет 2,5 мас. %/мин. (табл. 2.14.1, обр. 9).

Согласно результатам исследования параметров химической активности смесей НПА1 с ZrO_2 , температура начала окисления смесей с низким содержанием НПА1 увеличивается, и с ростом содержания НПА1, в основном, убывает (табл. 2.14.2). Такая же закономерность характерна и для максимальной скорости окисления смесей. Степень окисленности алюминия также уменьшается с увеличением содержания НПА1 в смеси с ZrO_2 , но есть смеси, являющиеся исключением, например образец 2.

Таблица 2.14.2

Параметры химической активности НПА1 и его смесей с ZrO_2

№	Состав	Температура начала процесса окисления, $T_{\text{но}}$ (± 5), °C	Степень окисленности металла, α^* (± 2 %), %	Максимальная скорость окисления, $V_{\text{ок}}$, мас. %/мин
1	НПА1	500	47,5	4,8
2	НПА1 : ZrO_2 =3 : 97	530	43,8	8,3
3	НПА1 : ZrO_2 =6 : 94	520	40,8	7,4
4	НПА1 : ZrO_2 =12 : 88	500	41,2	4,3
Б	НПА1 : ZrO_2 =21 : 79	490	38,1	4,6
б	НПА1 : ZrO_2 =35 : 65	490	39,3	4,7
7	НПА1 : ZrO_2 =52 : 48	470	39,2	4,1
8	НПА1 : ZrO_2 =68 : 32	420	42,1	4,1
9	НПА1 : ZrO_2 =81 : 19	460	62,5	2,5

* Расчет увеличения массы образца в смеси (Δm) проводился в пересчете на содержание НПА1

Таким образом, температура начала окисления смеси с 3%-м содержанием НПА1 увеличивается до 530 °C по сравнению с НПА1 без добавок (табл. 2.14.2, обр. 2). Степень окисленности алюминия в данном образце уменьшилась с 47,5 до 43,8 %. В то же время максимальная скорость окисления увеличилась примерно в 2 раза и достигла 8,3 мас. %/мин.

Увеличение содержания НПАІ до 6 мас. % способствовало росту температуры начала окисления смеси НПАІ с ZrO_2 с 500 до 520 °С (табл. 2.14.2, обр. 3). Степень окисленности алюминия уменьшилась с 47,5 до 40,8 %, а максимальная скорость окисления возросла с 4,8 до 7,4 мас. %/мин.

Рост содержания НПАІ (12 %) не повлиял на температуру начала окисления смеси, ее значение осталось равным 500 °С (табл. 2.14.2, обр. 4). Степень окисленности алюминия снизилась с 47,5 до 41,2 %. При этом максимальная скорость окисления уменьшилась не значительно: с 4,8 до 4,3 мас. %/мин.

Дальнейшее увеличение содержания НПАІ уменьшало температуру начала окисления и при содержании НПАІ 21 % она составляла 490 °С (табл. 2.14.2, обр. 5). Степень окисленности алюминия также уменьшалась с 47,5 до 38,1 % по сравнению с НПАІ без добавок. Максимальная скорость окисления практически не менялась: составляла 4,6 мас. %/мин.

При содержании НПАІ 35 % температура начала окисления уменьшилась на 10 °С и составила 490 °С (табл. 2.14.2, обр. 6). При этом степень окисленности уменьшилась до 39,3 %, а максимальная скорость окисления практически не изменилась и составила 4,7 мас. %/мин.

Дальнейший рост содержания НПАІ (52 %) сопровождался уменьшением температуры начала окисления на 30 °С (табл. 2.14.2, обр. 7), а также уменьшением степени окисленности алюминия до 39,2 % и максимальной скорости окисления с 4,8 мас. %/мин. для НПАІ до 4,1 мас. %/мин.

Уменьшение температуры начала окисления до 420 °С наблюдалось для образца с содержанием НПАІ 68 % (табл. 2.14.2, обр. 8). В то же время степень окисленности и максимальная скорость окисления уменьшились незначительно: с 47,5 до 42,1 % и с 4,8 до 4,1 мас. %/мин. соответственно.

При максимальном содержании НПАІ – 81 мас. % температура начала окисления уменьшилась с 500 до 460 °С (табл. 2.14.2, обр. 9). В то же время степень окисленности алюминия увеличилась с 47,5 до 62,5 %, а максимальная скорость окисления уменьшилась с 4,8 до 2,5 мас. %/мин.

Для получения продуктов сгорания смеси НПАІ с TiO_2 и ZrO_2 их высыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая навеске конечную форму, и поджигали в воздухе. Инициирование горения проводили, пропуская электрический ток через нихромовую спираль, находящуюся в контакте с образцом. Структуру образовавшихся спеков послойно изучали с помощью электронной микроскопии. Продукты сгорания НПАІ с ZrO_2 приобретали фиолетовый цвет, что связано с наличием соединений циркония с более низкой степенью окисления, их структура представляла собой столбчатые кристаллы длиной от 40 до 80 мкм (рис. 2.14.2, а). Услов-

ный диаметр дезагрегированных частиц не превышал 8 мкм, содержание в них субмикронных частиц составляло 90 %.

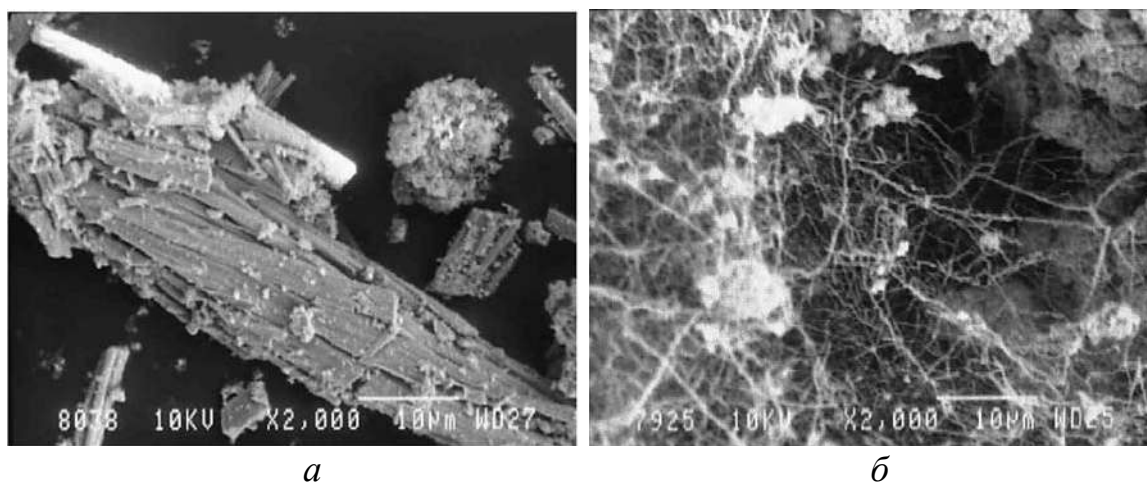


Рис. 2.14.2. Микрофотографии продуктов сгорания в воздухе смесей с соотношением исходных веществ: а) НПАІ : ZrO_2 =35 : 65; б) НПАІ : TiO_2 =52 : 48

При горении НПАІ с TiO_2 , в отличие от смеси НПАІ с ZrO_2 , образовались нитевидные кристаллы (рис. 2.14.2, б). Анализ дисперсности дезагрегированных частиц с помощью лазерного излучения показал, что в продуктах сгорания смеси НПАІ и TiO_2 содержалось 60 % частиц субмикронного условного диаметра, размер остальных частиц не превышал 10 мкм.

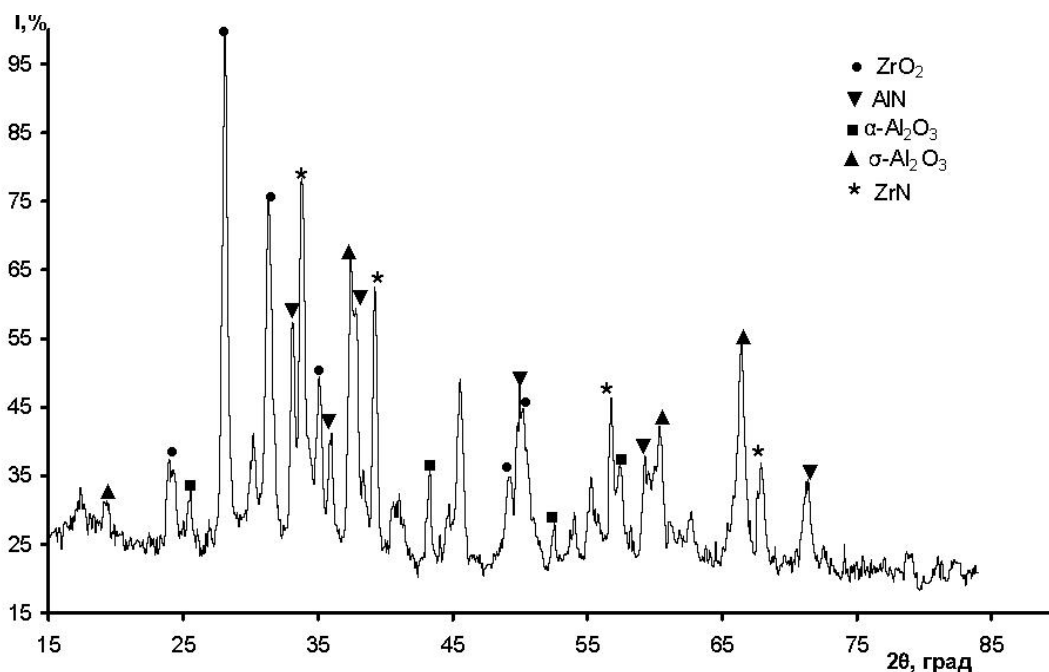


Рис. 2.14.3. Рентгенограмма конечных продуктов горения в воздухе смеси (соотношение НПАІ : ZrO_2 = 35 : 65)

Продукты сгорания после дезагрегирования подвергали РФА, согласно которому в составе продуктов сгорания смеси НПА1 и ZrO_2 в качестве основной фазы присутствовал стехиометрический ZrN , а также оксид алюминия в виде α - и γ -модификаций (рис. 2.14.3).

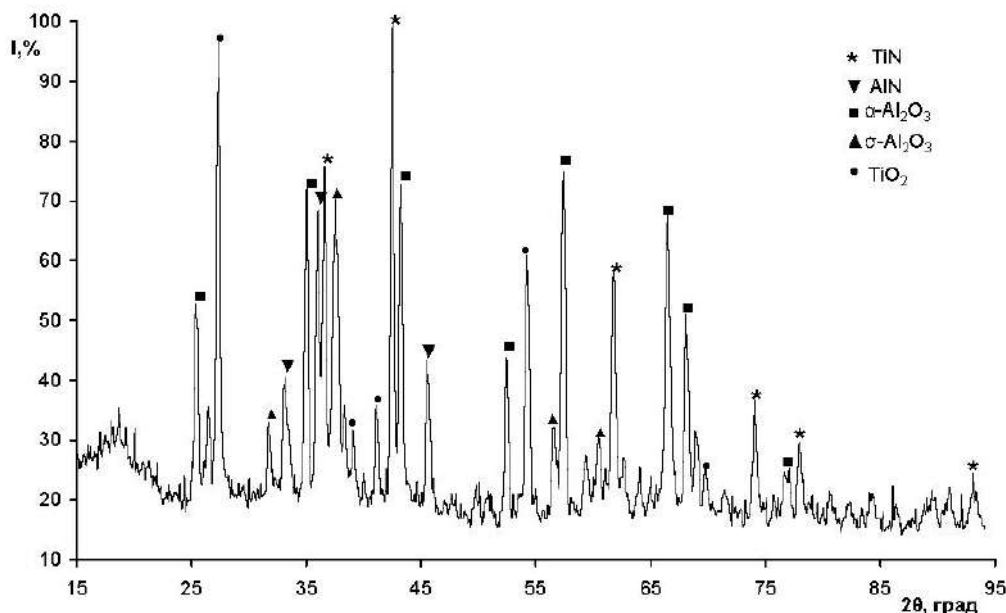


Рис. 2.14.4. Рентгенограмма конечных продуктов горения в воздухе смеси (соотношение НПА1 : TiO_2 = 52 : 48)

В составе продуктов сгорания смеси НПА1 и TiO_2 были обнаружены нитриды алюминия и титана, а также оксиды алюминия и оставшийся диоксид титана (рис. 2.14.4).

Состав продуктов сгорания изменяется в зависимости от содержания НПА1 в исходных смесях. При этом взаимодействие между продуктами сгорания НПА1 и ZrO_2 с образованием ZrN наблюдается при содержании НПА1 21 мас. %. Так, ZrN обнаружен в образцах с содержанием НПА1 более или равном 21 мас. % и более и достигает максимального значения 29 % при содержании НПА1 35 мас. %, дальнейшее увеличение содержания НПА1 способствует уменьшению содержания ZrN и одновременному увеличению AlN , а также Al_2O_3 .

С увеличением содержания НПА1 в смеси с TiO_2 происходило увеличение содержания TiN в продуктах (рис. 2.14.5, а), достигая максимума 30 % при содержании НПА1 52 мас. %. Относительное содержание AlN в образцах меняется не однозначно: зафиксировано его наличие при содержании НПА1 3 и 6 мас. %. При содержании в смеси НПА1 12 и 21 мас. % AlN не обнаружен. С ростом содержания НПА1 до 35 мас. % в смеси с TiO_2 содержание AlN увеличилось до 23 % и достигло 25 % при 68 мас. % НПА1 (рис. 2.14.5, б).

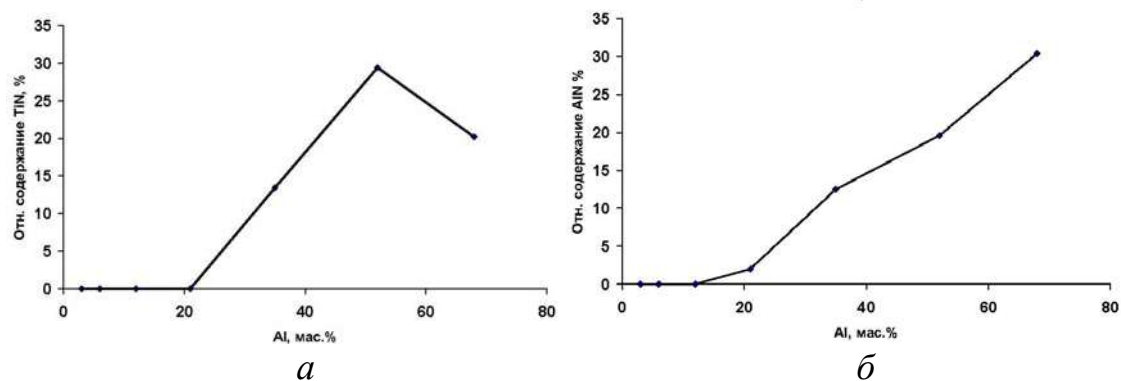


Рис. 2.14.5. Зависимости относительного содержания нитридов в конечных продуктах горения от содержания НПАІ в исходной смеси: а) TiN; б) AlN

При этом наблюдался рост содержания Al_2O_3 в образцах при увеличении содержания НПАІ в них. Увеличение содержания нитридов в конечных продуктах сопровождалось уменьшением содержания TiO_2 в образцах.

2.14.3. Обсуждение результатов

Добавление TiO_2 в НПАІ понижало температуру начала окисления на 70...80 °С. Вместе с тем снижалась и степень окисленности НПАІ, за исключением образца № 8 (табл. 2.14.1). При этом максимальная скорость окисления проходила через максимум: 7,4 мас. %/мин. для смеси с содержанием НПАІ 3 % и уменьшалась до 1 мас. %/мин. для смеси с содержанием НПАІ алюминия 68 %.

Температура начала окисления смесей НПАІ с ZrO_2 сначала повышалась (4...3 мас. % НПАІ), а затем понижается до 420 °С (68 мас. % НПАІ). Степень окисленности НПАІ понижается, за исключением образца № 9 (табл. 2.14.2) (81 мас. % НПАІ). Максимальная скорость окисления смесей с ZrO_2 , проходя через максимум 8,3 мас. %/мин. при содержании НПАІ 3 %, уменьшалась до 2,5 мас. %/мин. для смеси с содержанием НПАІ 81 %.

При содержании НПАІ менее 21 мас. % TiN и ZrN не образуются, но AlN присутствует в продуктах сгорания смесей с ZrO_2 , содержащих 3...12 мас. % НПАІ. Зависимости выхода TiN и ZrN с увеличением содержания НПАІ (более 21 мас. %) проходят через максимум 29,4 и 28,6 мас. % соответственно. Одновременно с образованием TiN и ZrN в продуктах сгорания смесей обнаружен AlN, причем для исходной смеси с TiO_2 его рост протекал не монотонно. При максимальном содержании НПАІ (68 мас. %) выход AlN составлял 24,3 мас. %. В случае смесей с ZrO_2 содержание AlN возрастало до 30,4 мас. % практически пропорционально, не достигая максимума.

Таким образом, согласно РФА получены кристаллические фазы TiN и ZrN сжиганием в воздухе смесей НПАІ с TiO₂ и ZrO₂, что открывает возможности синтеза нитридсодержащих керамических порошков с TiN и ZrN при горении смесей их оксидов с НПАІ.

Изучено изменение фазового состава продуктов сгорания от содержания НПАІ в исходной смеси. Содержание нитридов алюминия, титана и циркония в зависимости от содержания НПАІ изменяется: содержание нитридов титана и циркония проходит через максимум, а содержание нитрида алюминия имеет тенденцию к росту с увеличением содержания НПАІ в исходных смесях.

Рекомендованы составы исходных смесей НПАІ (50...60 мас. %) и TiO₂, НПАІ (35–50 мас. %) и ZrO₂ для получения керамических порошкообразных материалов с максимальным содержанием TiN (29,4 %) и ZrN (28,6 %).

2.15. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой

НП и наноматериалы в современном материаловедении занимают особое место благодаря своим необычным, а иногда уникальным свойствам. При уменьшении размеров частиц до нанометровых резко меняются фундаментальные свойства вещества: электронные, магнитные, оптические, тепловые, механические и другие. Это связано с увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с их общим количеством в индивидуальной частице. Известно, что нанопорошки спекаются при более низких температурах, чем грубодисперсные, и в ряде случаев позволяют получать уникальные изделия – например прозрачную керамику. НП металлов также находят применение в катализе, порошковой металлургии, электронике, оптоэлектронике, фармакологии, косметике и медицине.

НП химически активны и при взаимодействии с другими веществами теряют свои уникальные свойства. В этой связи существуют трудности при их хранении и транспортировке, в некоторых случаях возникает проблема пирофорности. Поэтому актуально прогнозирование поведения нанопорошков металлов при их хранении и переработке. Газообразная вода (протоны) является основным реагентом, который сокращает содержание металлов в нанопорошках. Важной научной задачей является изучение кинетики превращения нанопорошков и состава продуктов их взаимодействия с газообразной водой.

Процессы окисления НП алюминия, полученных методом электрического взрыва, изучены недостаточно, чтобы прогнозировать их состояние. Имеется ряд работ, в которых взаимодействие с водой рассмотре-

но на качественном уровне. В работах представлены результаты исследования кинетических закономерностей окисления НП алюминия жидкой водой в интервале $T = 40 \dots 100^\circ\text{C}$. Установлено, что электровзрывной нанопорошок алюминия, содержащий 92,6 % металлического алюминия, способен активно окисляться водой с образованием окидно-гидроксидных фаз и с выделением водорода уже при комнатной температуре. Выше 75°C процесс окисления протекает в виде вырожденного теплового взрыва. Определены также макрокинетические параметры процесса окисления нанопорошка алюминия. В работе исследованы кинетические закономерности окисления НП алюминия и процессы их самовоспламенения на воздухе. Установлено, что процесс окисления НП алюминия проходит в две стадии. Температура начала окисления алюминия составляет $350 \dots 550^\circ\text{C}$, она определяется температурой деструкции окидно-гидроксидных оболочек на частицах порошка. Температура воспламенения алюминия в воздухе – $550 \dots 750^\circ\text{C}$. Показано, что эта температура зависит от теплофизических свойств металла, порошка и устойчивости окидно-гидроксидного слоя на его поверхности [22].

2.15.1. Экспериментальная часть

Процесс взаимодействия паров воды с электровзрывными НП алюминия зависит от их дисперсности. Были исследованы НП алюминия, полученные с помощью ЭВП в среде аргона (203 кПа). Одним из достоинств электровзрывной технологии является ее возможность управления характеристиками нанопорошков с помощью электрических параметров. Температура при взрыве достигает 10^4 К, скорость разлета продуктов взрыва 1...2 км/с и средняя скорость их охлаждения 10^8 К/с. Для исследования была приготовлена серия образцов НП алюминия различной дисперсности. Последнюю повышали путем увеличения подаваемого на проводник напряжения от 18 до 30 кВ (разрядное напряжение U). Для получения НП использовали алюминиевую проволоку диаметром 0,30 мм. Содержание металлических примесей в проволоке не превышало 0,5 мас. %

Характеристики исходных НП алюминия различной дисперсности представлены в табл. 15.1. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд.}}$) исследуемых образцов определяли по методу БЭТ (низкотемпературной адсорбции азота). Используя значение величины $S_{\text{уд.}}$, рассчитывали значение среднеповерхностного диаметра $d_{\text{ср.}}$ частиц порошка. Содержание алюминия определяли волюмометрическим способом – по объему водорода, выделившегося после взаимодействия металла с водой в щелочной среде.

Таблица 2.15.1

Характеристики исходных нанопорошков алюминия

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	Содержание Al, мас. %	$d_{cp}, мкм$
Al18	$7,7 \pm 0,25$	91,0Ю,7	0,29
Al20	$6,7 \pm 0,2$	90,0+0,6	0,33
Al22	$8,8 \pm 0,25$	90,9±0,8	0,25
Al24	$93 \pm D3$	88,Б±0,9	0,24
Al26	$9,9 \pm 0,9$	88,tt1,1	0,22
Al28	$9,9 \pm 03$	87,9±0,3	0,22
A30	$10,8 \pm 03$	88,0±1,4	0,21

Для определения устойчивости НП к газообразной воде использовалась следующая методика. Точные массы образцов НП алюминия помещались в бюксы тонким слоем, чтобы исключить влияние диффузионных процессов через слой порошка. Бюксы ставили на решетку в эксикатор с крышкой, в который была налита дистиллированная вода в количестве, достаточном для полного окисления алюминия. В эксикаторе при закрытой крышке обеспечивалась 100%-я влажность при постоянной температуре (20 °С). Периодически проводилось взвешивание бюксов с исследуемыми НП на аналитических весах с точностью до пятого знака. С ростом массы образцов за счет взаимодействия алюминия с парами воды проводился расчет количества прореагировавшего алюминия, и путем вычитания из содержания алюминия в исходном состоянии количества прореагировавшего определяли содержание оставшегося алюминия. Для сравнения активности при окислении НП алюминия тестировали по четырем параметрам, исходя из дериватографического анализа. Навески НП алюминия массой 50 мг нагревали на воздухе до 900 °С. Исследования проводили в условиях линейного нагрева со скоростью 10 град/мин на дериватографе Q-1500D.

2.15.2. Результаты и их обсуждение

Из данных табл. 2.15.1 следует, что с увеличением напряжения, подаваемого на проводник, наблюдается рост площади удельной поверхности примерно с 7 до 11 м²/г. С ростом дисперсности образцов в них снижалось содержание металла с 91 до 88 мас. %. На рис. 2.15.1 представлены зависимости содержания остаточного алюминия от времени взаимодействия с газообразной водой. Взаимодействие нанопорошков алюминия с водой характеризуется наличием индукционного периода ($\tau_{инд}$). Образцы Al 18, Al 20, Al 22 имеют продолжительный и приблизительно одинаковый $\tau_{инд}$ (до 70 сут.), образцы Al 24, Al 28, Al 30 характе-

ризовались небольшим $\tau_{\text{инд}}$ (20 сут). Образец Al 26 имел $\tau_{\text{инд}}$ (40 сут), что меньше, чем $\tau_{\text{инд}}$ Al 22, но больше, чем $\tau_{\text{инд}}$ Al 24. Длительность индукционного периода определяется свойствами поверхности, которые связаны с условиями получения и пассивации. Известно, что, если пассивацию проводить медленно, то образуется устойчивая оксидно-гидроксидная оболочка. Вследствие изменения структуры при быстром пассивировании оксидно-гидроксидная оболочка становится проницаемой для протонов, и начинается интенсивное окисление. Эта стадия соответствует окислению наиболее мелких частиц, относящихся к первому максимуму ($\sim 0,1 \dots 0,2$ мкм) на зависимости распределения частиц по диаметру. Как видно из рис. 2.15.1, после стадии интенсивного окисления наступает второй индукционный период, после которого, вероятно, происходит окисление более крупных частиц, соответствующих второму максимуму на кривой распределения.

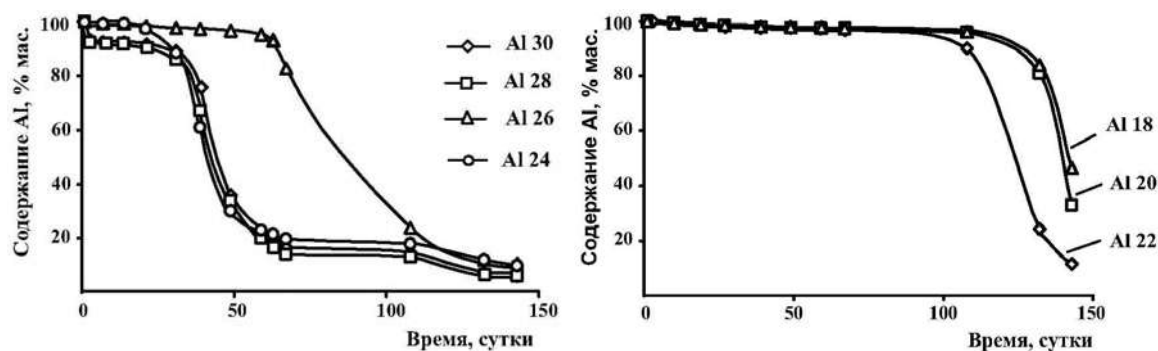


Рис. 15.1. Содержание металлического алюминия в нанопорошках в зависимости от времени взаимодействия с газообразной водой

Продолжительность индукционного периода уменьшается за исключением образца Al 26, несмотря на увеличение его дисперсности по сравнению с предыдущими образцами нанопорошков. Из анализа данных рис. 2.15.1 и табл. 2.15.1 также следует, что скорость взаимодействия нанопорошков алюминия с водой возрастает с увеличением разрядного напряжения и $S_{\text{уд}}$. По линейной зависимости скорости были рассчитаны максимальные скорости окисления порошков V_{max} (табл. 2.15.2). Наибольшую скорость окисления имел образец Al 18, наименьшую – образец Al 26.

Таблица 2.15.2

Максимальные скорости окисления газообразной водой исследуемых образцов нанопорошков алюминия

Образец	Al 18	Al 20	Al 22	Al 24	Al 26	Al 28	Al 30
Максимальная скорость окисления, A_{co}/A_t мас. %/ сутки	8,7	8,0	3,2	6,8	2,9	4,5	4,9

На рис. 2.15.2 представлена зависимость степени превращения алюминия за одинаковый промежуток времени в зависимости от разрядного напряжения (введенной в проводник электрической энергии). Из рис. 2.15.2 видно, что образцы Al 24, 28, 30 начинают заметно окисляться по истечении 30 сут., в отличие от образцов Al 18, 20 и 26, которые начинают окисляться только на 143 сут., Al 26 -на 108 сут. На протяжении всего времени проведения эксперимента образцы Al 24, 28, 30 характеризуются приблизительно одинаковыми степенями превращения, составляющими за 30 сут. 10–12 мас. %, за 60 сут. 77–78 мас. %, за 143 сут. 94–94,5 мас. %

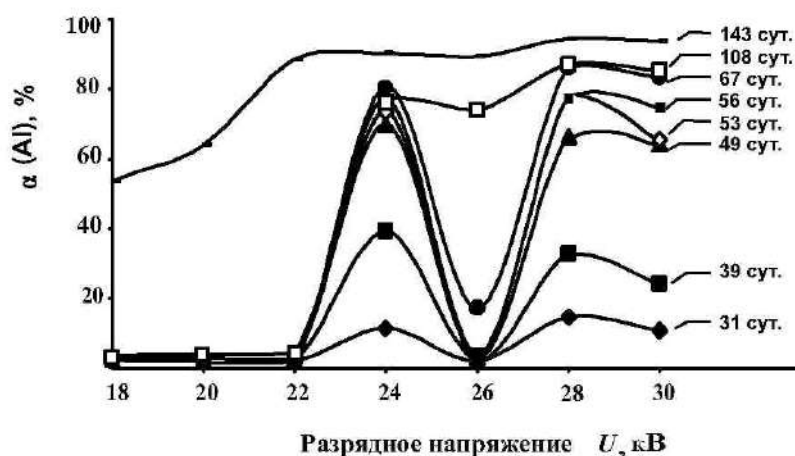


Рис. 2.15.2. Зависимость степени превращения металлического алюминия в образцах нанопорошков от величины разрядного напряжения для различного времени взаимодействия с газовой водой. Емкость конденсатора 2,4 мкФ

Для сравнения активности исследованных нанопорошков изучено их взаимодействие с компонентами атмосферы при нагревании. Из данных дифференциально-термического анализа (ДТА) определяли следующие параметры: температуру начала окисления ($T_{но}$, °С), максимальную скорость окисления ($F_{ок}$, мг/с), степень превращения (степень окисленности) алюминия (α , %) при нагревании до 660 °С, приведенный условный тепловой эффект – отношение площади пика под кривой тепловыделения к приросту массы ($S/\Delta m$, отн. ед.).

Температуру начала окисления измеряли по кривой изменения массы ТГ по методу Пилюна. Значения $T_{но}$ для всех образцов находятся ниже точки плавления алюминия (660 °С), примерно одинаковы и колеблются в пределах 530...550 °С. Степень окисленности алюминия до температуры плавления проходит через максимум для образцов Al 22 и Al 24, уменьшаясь при дальнейшем увеличении разрядного напряжения. Наименьшее значение степени окисленности имеет образец Al 26, возможно, это связа-

но с наличием более устойчивой оксидно-гидроксидной оболочки. Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца Al 24, минимальную скорость окисления имели образцы Al 28 и Al 30. Параметр $S/\Delta m$ максимален для образца Al 28.

Таблица 2.15.3

Параметры активности электровзрывных нанопорошков алюминия (по данным ДТА)

Образец	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \% (660 ^\circ\text{C})$	$V_{о.к.}, \text{мкг/с}$	$S/\Delta m, \text{отн. ед.}$
Al 18	550	283	40	2,9
Al 20	540	31,3	52	3,1
Al 22	550	39,1	34	3,0
Al 24	540	35,4	54	2,9
Al 26	550	26,5	31	3,7
Al 28	530	28,6	25	5,5
Al 30	540	27,4	25	3,9

По совокупности параметров (температура начала окисления равна $540 ^\circ\text{C}$, степень окисленности и др.) при взаимодействии с газообразной водой и с компонентами атмосферы при нагревании наиболее активным является образец Al 24. В то же время по отдельным параметрам активности образец Al 24 уступает другим образцам. Например, для него характерен минимальный по величине тепловой эффект (табл. 2.15.3). Процесс получения нанопорошков включает стадию ЭВП и газодинамического разлета продуктов, пассивирование нанопорошка путем медленного его окисления компонентами воздуха. Хранение в условно герметичной таре до экспериментов также влияет на свойства. Несомненно, что свойства нанопорошков в первую очередь определяются условиями ЭВП, но на состав и структуру нанопорошков алюминия, а следовательно, на химическую активность оказывают влияние и другие факторы. Например, при изменении электрических параметров возможно накопление имеющихся в алюминии примесей в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц. Все это показывает, что процесс получения нанопорошков и их свойства зависят от большого числа факторов и носят неоднозначный характер (табл. 2.15.2, 2.15.3 и рис. 2.15.1, 2.15.2), в то время как их дисперсность плавно увеличивается (табл. 2.15.1).

Таким образом, температура начала окисления исследованных нанопорошков алюминия в воздухе имеет приблизительно одинаковое значение ($540...550 ^\circ\text{C}$) и практически не зависит от дисперсности образцов, условий их получения и пассивирования, от состояния оксидно-гидроксидной оболочки на поверхности частиц.

Все изученные образцы нанопорошков алюминия подвергаются высоким степеням превращения ($\alpha = 88 \dots 94 \%$).

Установлено, что нет четкой зависимости продолжительности индукционного периода от дисперсности порошков при окислении их газообразной водой.

Образцы исследованных нанопорошков алюминия в зависимости от продолжительности индукционного периода можно разделить на две группы: первую – с высокой стабильностью ($\tau_{\text{инд}} > 110$ сут) и вторую – с низкой стабильностью ($\tau_{\text{инд}} < 40$ сут).

Параметры активности исследованных нанопорошков алюминия: температура начала окисления, степень окисленности и др. не связаны определенной зависимостью с дисперсностью образцов. Активность нанопорошков по отношению к газообразной воде также имеет неоднозначный характер в зависимости от их дисперсности.

2.16. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с жидкой водой и водными растворами

Субмикронные НП алюминия обладают рядом свойств, отличающихся от свойств компактного металла и крупных промышленных порошков прежде всего высокой реакционной способностью, которая проявляется в реакциях с водными растворами, в процессах горения, низкотемпературного спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Возрастающий интерес исследователей к взаимодействию НП алюминия с водой и растворами связан с перспективой использования этого процесса в водородной энергетике для получения оксидов-гидроксидов алюминия, которые являются ценными прекурсорами керметов, носителей катализаторов, сорбентов. Закономерности процесса взаимодействия промышленных микронных порошков алюминия с водой или водяным паром в режиме гидротермального синтеза изучены достаточно подробно. При этом конденсированными продуктами являются композиты $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, химический и фазовый состав, структура, механические свойства которых определяются условиями синтеза. Известны работы по изучению взаимодействия алюминия с водой при до- и околокритических параметрах. Необходимо отметить, что проведение процесса в указанных режимах требует больших энергозатрат; кроме того, использование водорода в данном случае сопряжено с технологическими трудностями[23, 24].

Использование НП алюминия в гидротермальных процессах имеет очевидные преимущества по сравнению с крупными промышленными порошками: высокая степень превращения алюминия, возможность

осуществления процесса при обычных температуре и давлении, высокая скорость реакции. Вместе с тем, число работ, посвященных изучению особенностей взаимодействия НП алюминия с водой, невелико; результаты этих исследований зачастую противоречивы и не позволяют составить полного представления о закономерностях процесса.

Изучение физико-химических закономерностей взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с жидкой водой и водными растворами является актуальной задачей [25].

2.16.1. Материалы и методы исследования

В работе использовали пассивированные в воздухе НП алюминия, полученные при помощи ЭВП. В эксперименте использовали свежеполученный образец (срок хранения менее 1 мес.), а также образцы, хранившиеся в условно герметичной упаковке в течение 1...3 лет. Для проведения контрольного эксперимента в работе использовали промышленные порошки алюминия АСД-1 и АСД-4.

Характеристики исходных образцов НП алюминия, а также конденсированных продуктов их взаимодействия с растворами определяли с применением следующих методов. Величину площади удельной поверхности измеряли при помощи метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Фазовый состав изучали с применением рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы данных PDF-2. Параметры структуры металлического Al и продуктов его взаимодействия с водой определяли путем полнопрофильного анализа рентгеноди-фрактограмм. Долю металлического Al в образцах определяли по данным дифференциального термического (ДТА) анализа (термоанализатор Q 600), а также волюмометрическим методом по объему водорода, выделяющегося при обработке навески образца 30%-м раствором щелочи. Дисперсный состав и морфологию образцов НП алюминия изучали при помощи растрового электронного микроскопа JSM-5500. Исследование структуры частиц НП алюминия и состава их поверхностного слоя проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в режиме микроанализа (JEOL JEM-3010 с EDS-анализатором). Распределение частиц НП алюминия по условному диаметру определяли при помощи прибора Nanosizer ZS (Malvern Instruments; диапазон измерений 0,6 нм – 6 мкм) при 25 °С в среде этиленгликоля.

Скорость реакции взаимодействия НП алюминия с водой и растворами при различных pH и температуре изучали волюмометрическим методом по объему выделяющегося водорода. Навеску НП алюминия (10...30 мг) помещали в предварительно термостатированный стеклян-

ный реактор, содержащий 30 мл дисперсионной среды (вода или разбавленные растворы NaOH, солей), соединенный с термостатированной волюмометрической системой, напорной жидкостью служил насыщенный раствор NaCl. Перемешивание реакционной смеси проводили при помощи магнитной мешалки.

Тепловые эффекты реакций взаимодействия НП алюминия с водой и разбавленными растворами NaOH изучали с применением метода растворной калориметрии. В ходе эксперимента навеску НП алюминия помещали в предварительно термостатированный раствор, перемешивание смеси проводили при помощи магнитной мешалки, датчиком температуры служила хромель-алюмелевая термопара. Температуру реакционной смеси регистрировали через каждые 10 с. По окончании реакции твердый остаток выделяли, высушивали при комнатной температуре и исследовали при помощи описанных выше методов.

2.16.2. Обсуждение результатов

Использованные в работе образцы НП алюминия агломерированы, размеры агломератов составляют 5...20 мкм. Частицы НП алюминия имеют сферическую форму (рис. 2.16.1), распределение частиц по размерам мономодальное в интервале 70...800 нм со среднечисловым максимумом 120 нм, кривая распределения описывается логарифмическим законом. Содержание металлического Al в свежеполученном образце НПА, по данным ДТА и волюмометрии, составляет 90...94 % (мас.), при сроке хранения порошков в течение 1...3 лет массовая доля Al снижается до 68...75 %, остальное приходится на долю оксидов и адсорбированных веществ. По результатам рентгенофлюоресцентного анализа, основными примесями во всех образцах НП Al являются железо (до 0,25 мас. %) и медь (до 0,2 мас. %).

Согласно данным рентгенофазового анализа, основной кристаллической фазой исследованных образцов НП Al является металлический алюминий с ГЦК-решеткой, параметр которой больше стандартного в среднем на 0,2 %. Размеры кристаллитов Al (по Шерреру) для свежеполученных порошков составляют в среднем $L \approx 55$ нм, с течением времени при хранении НП Al величина L возрастает. Полнопрофильный анализ рентгенодифрактограмм свидетельствует об определенных текстурных особенностях электровзрывных НП Al по сравнению с компактным Al и крупными промышленными порошками. Фазы оксидов и гидроксидов в образцах НП Al со сроком хранения до трех лет рентгенографически не обнаруживаются.

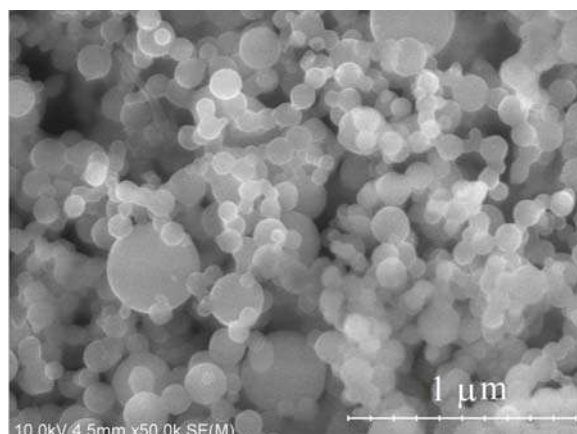


Рис. 2.16.1. Микрофотография образца нанопорошка алюминия, полученного в условиях электрического взрыва проводников

Известно, что поверхность металлического алюминия даже при парциальном давлении кислорода порядка 1 Па покрывается тонкой сплошной оксидной пленкой. Благодаря оксидной пленке (10...40 нм) компактный Al и промышленные (микронные) порошки при атмосферном давлении и температурах ниже 100 °С с водой практически не взаимодействуют. Алюминий, лишенный оксидной пленки (путем обработки в щелочах, амальгамированием и т. д.), является весьма активным металлом. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем с участием Al отрицательны при любых pH растворов:



Образование гидроксокомплексов Al приводит к значительному смещению φ° в область отрицательных значений, в связи с чем металлический Al в щелочной среде является одним из самых активных восстановителей. При растворении в кислой и щелочной средах Al переходит в раствор в виде устойчивых ионных форм $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ соответственно. При взаимодействии Al с водой в качестве конденсированных продуктов образуются малорастворимые гидроксидные формы с различной степенью гидратации.

С целью исключения влияния процессов, связанных с образованием малорастворимых продуктов, были проведены предварительные исследования формальной кинетики взаимодействия НПА с разбавленными (0,01...0,1 М) растворами NaOH.

Согласно полученным результатам, при протекании реакции в растворах щелочи можно условно выделить две стадии: 1) основная стадия, при которой зависимость степени превращения Al от времени взаимодействия близка к линейной, эта стадия протекает до степени превращения Al 50...65 %; 2) конечная стадия, имеющая место при $\alpha > 80$ %;

очевидно, что на этой стадии продолжается растворение фракции крупных частиц НПА, что характеризуется резким уменьшением скорости реакции. На рис. 16.2 приведены графики зависимости $\alpha=f(\tau)$ и $da/d\tau = f(\tau)$, отображающие изменение степени превращения НПА в ходе взаимодействия с 0,1 М NaOH при 23 °С.

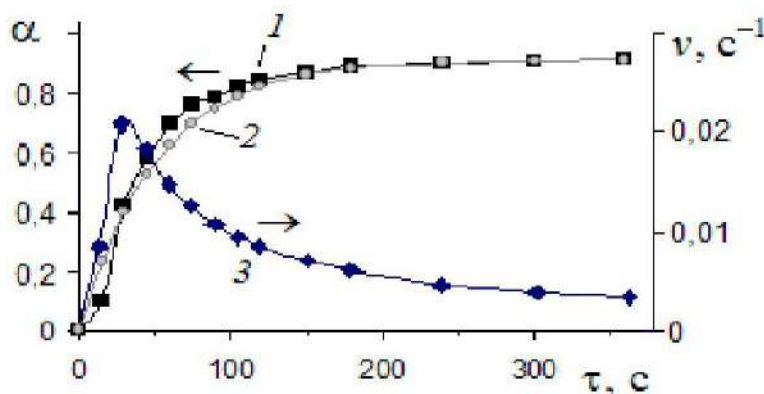


Рис. 2.16.2. Зависимость степени превращения НПА (1–экспериментальная, 2–расчетная) и скорости реакции v (3) от времени t при взаимодействии нанопорошка алюминия с 0,01 М NaOH (23 °С)

В интервале концентраций NaOH 0,01...0,1 М процесс характеризуется коротким индукционным периодом продолжительностью 3...8 с. Максимальную скорость растворения (v_{\max}) определяли по точкам максимума на кривых $da/d\tau = f(\tau)$ (рис. 2.16.2, кривая 3). Величины v_{\max} для всех образцов НПА (со сроком хранения 1 мес и 1...3 года) близки и составляют в среднем $0,024 \text{ с}^{-1}$, время τ_{\max} 30 с. Анализ кинетических параметров процесса показывает, что значения v_{\max} не коррелируют с дисперсностью исходных НПА.

Обработка данных, полученных при изучении скорости процесса в растворах щелочи, показала, что зависимость степени превращения алюминия от времени описывается уравнением Ерофеева–Аврами:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}, \quad (4)$$

где k – эффективная константа скорости, с^{-1} . Ана-логично описывается процесс гидротермального окисления грубодисперсных алюминиевых порошков. На рис. 2.16.2, кривая 2, приведена расчетная кинетическая кривая, полученная с использованием урав. (4). Линеаризацией экспериментальных данных в координатах $\ln[1/(1 - \alpha)] - \tau$ с использованием метода характеристического времени найдена эффективная константа скорости реакции, равная $0,021 + 0,004 \text{ с}^{-1}$ при 23 °С. Для сравнения: величина k для промышленного порошка АСД-1 в сходных условиях в 25 раз меньше, чем для НПА.

Зависимость скорости реакции взаимодействия НПА алюминия с растворами щелочи от температуры изучена в интервале 25...70 °С. Вид зависимости $\alpha = f(\tau)$ с увеличением температуры реакционной смеси несколько меняется, при $t > 40$ °С реакция протекает без индукционного периода, общая продолжительность процесса полного растворения Al значительно уменьшается.

При возрастании температуры до 70 °С величина v_{\max} взаимодействия НПА с разбавленными растворами щелочи возрастает в среднем в 3,5 раза, эффективная константа скорости реакции – в 2,5 раза. Зависимость $\ln k - 1/T$ линейна в указанном интервале температур и описывается уравнением:

$$k = k_0 \cdot \exp(-4714,6/T),$$

где $k_0 = 204434$ с – предэкспонента.

Характер зависимости $k = f(T)$ свидетельствует о неизменности механизма реакции в данном интервале температур.

На рис. 2.16.3 эта зависимость представлена графически в виде поверхности в координатах «степень превращения–время превращения–температура» (участок поверхности для $t > 70$ °С построен экстраполяцией). Эффективная энергия активации E_a процесса составляет 42 ± 5 кДж/моль, на основании чего можно сделать заключение о смешанном диффузионно-кинетическом лимитировании процесса.

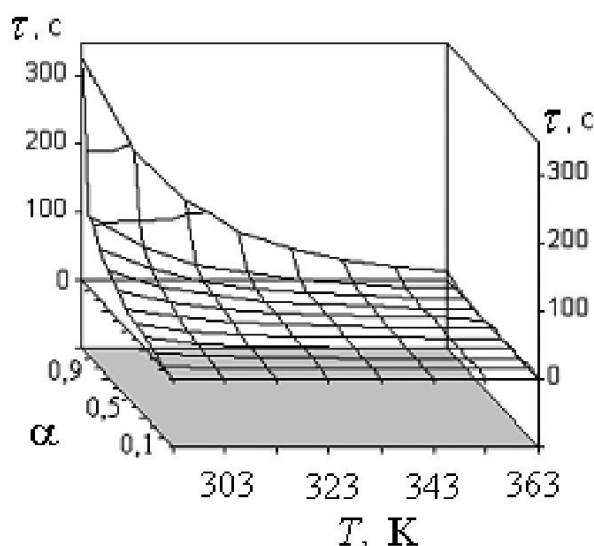
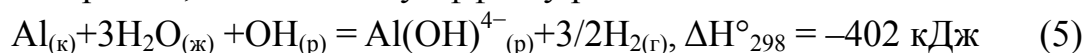


Рис. 2.16.3. Зависимость $\alpha = f(T, \tau)$ для процесса взаимодействия НПА с 0,1 М раствором NaOH

Калориметрические исследования взаимодействия НПА и промышленных порошков АСД-1 и АСД-4 с разбавленными растворами (0,01...0,1 М) NaOH позволяют установить различия в термокинетиче-

ских закономерностях реакции с участием порошков различной дисперсности. На рис. 2.16.3 представлены графики зависимости $\Delta T - \tau$, полученные при растворении навесок (50 мг) порошков в 50 мл 0,1 М NaOH. Из рис. 2.16.3 видно, что форма и положение максимума на кривых определяется дисперсностью порошков, которая в свою очередь обуславливает скорость взаимодействия, следовательно, и скорость тепловыделения. По причине значительного отличия дисперсности АСД-1 и НП алюминия скорость роста температуры реакционной смеси в ходе взаимодействия для последних намного выше, максимум достигается при меньших τ . Расчет величины ΔT , соответствующей массе взятого порошка, по тепловому эффекту реакции:



(с учетом константы калориметра и потерь теплоты при удалении водорода из системы) дает величину $\Delta T = 2,33^\circ$. Полученная величина ΔT хорошо согласуется с найденной экспериментально ΔT для образца НП алюминия со сроком хранения < 1 мес (рис. 2.16.4, кривая 5). Для порошка АСД-1 экспериментально найденная величина ΔT в 2 раза меньше (рис. 2.16.4, кривая 1), что обусловлено малой в сравнении с НП алюминия скоростью реакции, а следовательно, и скоростью тепловыделения. На основании этих данных, а также макрокинетической модели процесса, термокинетическое уравнение процесса взаимодействия НП алюминия с водой может быть представлено в следующем виде:

$$Q_T - K = \Delta H - n_{\text{Al}} - (1 - e^{-k\tau}) = [(C_{\text{уд}} \cdot m)_{\text{р-ра}} + (C_p \cdot n)_{\text{H}_2}] \cdot T_1, \quad (6)$$

где Q_T – количество теплоты в момент времени τ , Дж; K – константа калориметра; ΔH – стандартный тепловой эффект реакции, кДж/моль; n_{Al} – количество вещества алюминия, моль; $C_{\text{уд}}$ – удельная теплоемкость раствора, Дж/(гК); m – масса раствора, г; C_p – молярная теплоемкость водорода, Дж/моль. К; n_{H_2} – количество вещества водорода, моль; $\Delta T\tau$ – изменение температуры в калориметре.

По урав. (6) можно вычислить температуру реакционной смеси НПА + раствор щелочи в любой момент времени τ . График зависимости $\Delta T = f(\tau)$, построенный с использованием урав. (6), практически полностью совпадает с кривой 5, рис. 2.16.4.

Общие закономерности взаимодействия НПА с водой несколько отличаются от таковых для растворов щелочи. В этом случае процесс протекает в 3 стадии: 1) начальная (индукционный период), 2) основная и 3) конечная. Их продолжительность зависит от характеристик исходных НПА, состава раствора, режима проведения процесса. Собственно химической реакцией, сопровождающейся выделением водорода и образованием конденсированных продуктов, является вторая стадия процесса.

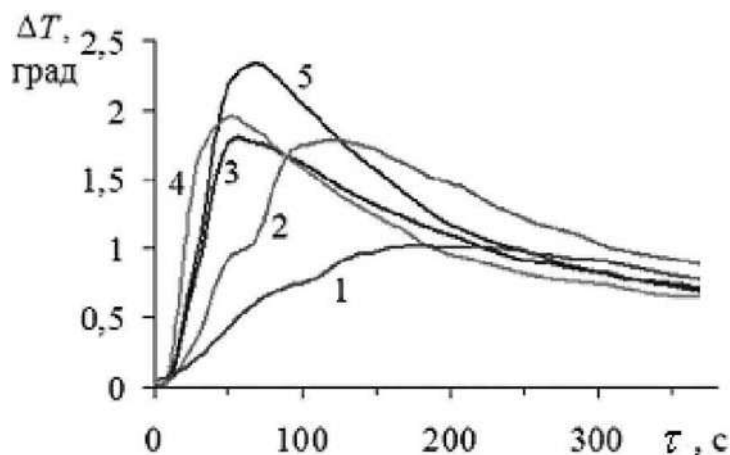


Рис. 2.16.4. Изменение температуры со временем при взаимодействии 50 мг Al-порошков с 50 мл 0,1 М NaOH в калориметре: 1) АСД-1; 2) АСД-4; 3, 4) НПА со сроком хранения 3 года; 5) свежеполученный образец НПА

Зависимость $\alpha = f(\tau)$ реакции НПА с водой в широком интервале температур имеет вид сигмоиды, рис. 2.16.5. С повышением температуры (рис. 2.16.5) начальная ветвь сигмоиды редуцируется (продолжительность индукционного периода резко сокращается), форма кинетической кривой приближается к таковой для реакции в растворах щелочи, рис. 2.16.2. Скорость реакции на 2-й стадии в интервале степени превращения 10...55 % при температурах 55...80 °С для всех изученных образцов НПА практически не зависит от α и является постоянной величиной. Максимальные значения скорости реакции достигаются при α «35 %, в интервале 55...80 °С величина v_{\max} изменяется от 0,0013 до 0,0067 с⁻¹. Для сравнения: величина v_{\max} взаимодействия НПА с водой при 80 °С превышает таковую для гидротермального синтеза с использованием промышленных порошков Al в ~70 раз.

Без учета первой стадии процесса (индукционного периода) химическая стадия реакции, так же как и в рассмотренном выше случае взаимодействия НПА с растворами щелочи, описывается урав. (4). Эффективная константа скорости реакции в интервале температур 60...80 С изменяется от 0,0020 до 0,0069 с⁻¹. Зависимость $\ln k = f(1/T)$ линейна в данном интервале температур, эффективная энергия активации процесса составляет 63±2 кДж/моль, близкие значения E_a получены для механически активированного Al в углеродной матрице. Определена величина $E_a = 270$ кДж/моль, что представляется маловероятным для исследуемого процесса. Определение величины E_a при $\alpha = 12$; 34 и 56 % для исследованных образцов НПА в интервале температур 55...80 °С показало, что энергия активации во всем интервале степеней превращения остается постоянной, что свидетельствует о неизменности механизма процесса при различной глубине протекания реакции в термостатических

условиях. С учетом этого зависимость эффективной константы скорости реакции от T можно выразить уравнением

$$k = k_0 \cdot \exp(-7240/T), \quad (7)$$

где $k_0 = 5.1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ – предэкспонента.

Таким образом, с позиции формальной кинетики процесс взаимодействия НПА с растворами щелочи и водой описывается кинетическим уравнением одного вида, в растворах щелочи реакция протекает при смешанном диффузионно-кинетическом контроле, в воде – кинетическом. Определенное сходство механизма процессов подтверждается постоянством значений эффективной энергии активации при различных степенях превращения алюминия в термостатических условиях.

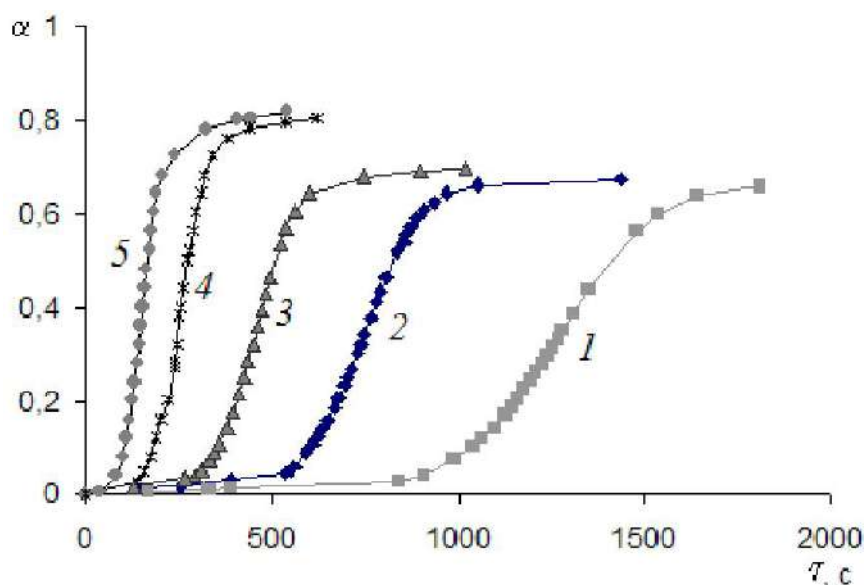


Рис. 2.16.5. Зависимость степени превращения НПА от температуры при его взаимодействии с водой: 1) 55; 2) 60; 3) 65; 4) 75; 5) 80 °C

Вместе с тем, константы скорости реакции в растворе щелочи и в воде различаются в значительной степени, урав. (6, 7). Например, при 60 °C величина k при протекании реакции в воде меньше в 73 раза, чем в растворе щелочи, что, очевидно, обусловлено различной природой частиц, участвующих в химической стадии процесса. Кроме того, степень превращения Al при взаимодействии с водой в изученном интервале температур никогда не достигает 100 % и, например, при 80 °C для нанопорошков со сроком хранения <1 мес составляет в среднем 93 %; при сроке хранения 1 год – 82 %, рис. 2.16.5; 3 года – 70 % (данные приведены без учета содержания оксидов в НПА). Остаточный Al, как будет показано ниже с применением метода рентгеновской дифракции, всегда присутствует в твердых продуктах реакции.

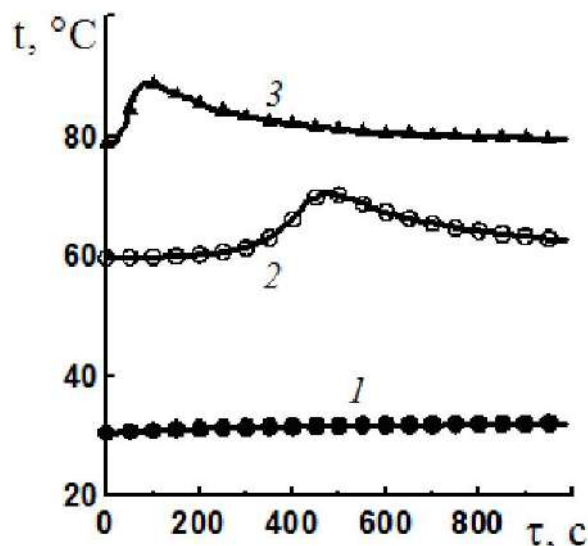


Рис. 2.16.6. Зависимости $T = f(\tau)$ для реакционной смеси 50 мг нанопорошка алюминия с 50 мл воды, полученные в калориметре при различных температурах термостатирования: 1) 30; 2) 60; 3) 80 °С

Исследование теплового режима и продуктов реакции НПА с водой в термостатических условиях и в условиях линейного нагрева реакционной смеси в интервале температур 30...80 °С, наряду с экспериментами по изучению кинетики реакции, позволило провести оценку температуры начала 2-й стадии реакции, значения максимальной скорости реакции и энергии активации, фазового состава конденсированных продуктов реакции. Найдено, что продолжительность индукционного периода в термостатических условиях практически не зависит от соотношения масс Al : H₂O.

При 30 °С реакция протекает с весьма малой скоростью, индукционный период может достигать 1 ч для различных образцов НПА. Зависимость $T = f(\tau)$ в этих условиях имеет очень пологий максимум (рис. 2.16.6, кривая 1). При более высоких температурах $\tau_{\text{инд}}$ уменьшается (рис. 2.16.6, кривые 2, 3). Определение тепловых эффектов с применением уравнения (6) позволяет рассчитать степень превращения Al и сопоставить ее с данными РФА. Например, при 60 °С $Q = 1,26$ кДж, $\alpha = 62$ %; при 80 °С $Q = 1,89$ кДж, $\alpha = 70$ %. Полученные результаты хорошо соответствуют макрокинетическим данным, а также результатам анализа фазового состава продуктов реакции.

Основными фазами в твердых продуктах являются остаточный Al, кристаллический α -Al(OH)₃ (байерит), γ -AlOOH (бемит), кроме того, значительно содержание аморфной фазы (17...20 %), что согласуется с данными. На рис. 2.16.7 приведена типичная рентгенодифрактограмма продуктов реакции, полученных при взаимодействии НПА с водой. Со-

гласно данным рентгеновской дифракции, байерит хорошо окристаллизован ($D_{кр} = 150...200$ нм), бемит в значительной степени аморфизирован ($D_{окр} = 10...15$ нм).

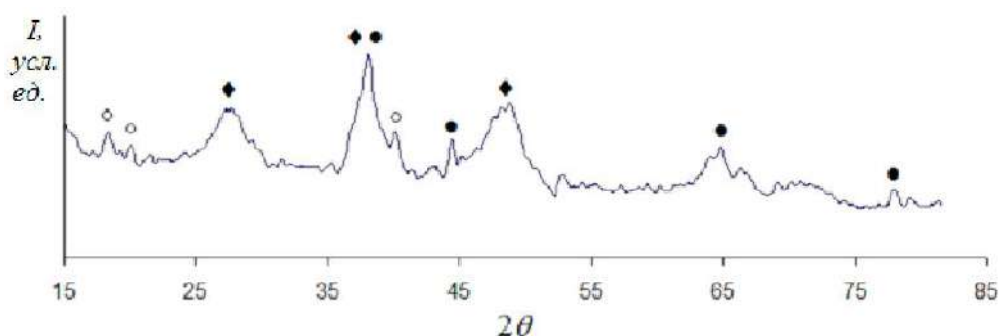
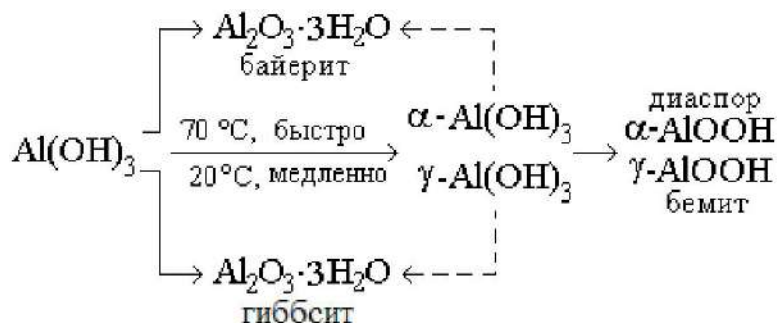


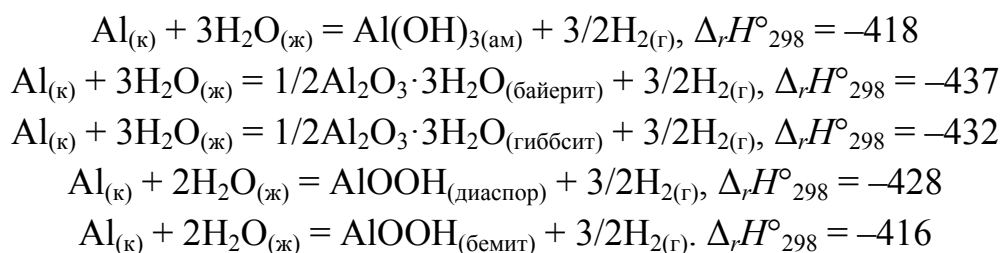
Рис. 2.16.7. Рентгенодифрактограмма конденсированных продуктов взаимодействия нанопорошка алюминия с водой в термостатических условиях при 60 °С.

Условные обозначения фаз: • – Al; ◆ – γ -AlOOH (бемит); ○ – α -Al(OH)₃ (байерит)

Присутствие нескольких гидроксидных фаз в составе продуктов реакции взаимодействия Al с водой определяется их термодинамической стабильностью при данных условиях. В среде растворов полиморфные превращения кристаллических форм гидроксида алюминия можно представить в виде схемы:



Аморфная форма Al(OH)₃ при нагревании быстро переходит в более устойчивые кристаллические орто- (байерит, гиббсит) и мета-формы (бемит, диаспор). Ниже приведены уравнения реакций Al с водой с образованием возможных устойчивых продуктов, стандартные тепловые эффекты реакций (кДж, из расчета на 1 моль Al) вычислены по данным:



Судя по приведенным данным, реакции с образованием различных форм гидроксида при взаимодействии Al с водой характеризуются термодинамическими функциями одного порядка, что объясняет сложность фазового состава продуктов реакции.

Результаты РФА продуктов реакции показывают, что относительное содержание фаз незначительно варьируется в зависимости от температуры термостатирования, pH раствора и соотношения масс исходных реагентов. При повышении температуры относительное содержание байерита и остаточного Al в продуктах уменьшается, бемита – увеличивается. Увеличение соотношения масс НПА : H₂O также способствует увеличению доли бемита. При pH > 7 степень превращения Al увеличивается, доля байерита в продуктах уменьшается. Время хранения образцов также сказывается на составе продуктов: для образцов НПА, хранившихся >1 года, содержание остаточного Al при прочих равных условиях больше в 3 раза в сравнении с хранившимся <1 мес образцом НПА, аморфной фазы – меньше в 2 раза, соотношение байерит–бемит – меньше в 1,5 раза. Можно отметить сходство пористости полученных при $T > 60$ °C (гидр)оксидов Al; значения $S_{уд}$, измеренные по методу БЭТ, составляют порядка 230...250 м²/г для всех образцов и не обнаруживают определенной зависимости от соотношения масс НПА:H₂O и pH.

Процессы взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с разбавленными (0,01...0,1 М) растворами NaOH или водой описываются кинетическим уравнением Ерофеева–Аврами. В растворах щелочи процесс протекает в смешанной диффузионно-кинетической, в воде – в кинетической области. Значения эффективной энергии активации в обоих случаях не зависят от степени превращения алюминия, что свидетельствует о неизменности механизма реакции за время ее протекания.

Продолжительность индукционного периода при взаимодействии нанопорошков Al с водой определяется сроком их хранения и температурой. Кинетические параметры основной стадии реакции в большей степени зависят от температуры и мало изменяются с течением времени при хранении.

Величины тепловых эффектов реакции при различных температурах термостатирования согласуются с макрокинетическими данными по степени превращения Al в ходе реакции, а также с долей остаточного Al в твердых продуктах реакции.

Основными фазами в составе конденсированных продуктов взаимодействия нанопорошка с водой являются байерит и бемит, соотношение и структурные характеристики которых определяются главным образом температурным режимом реакции.

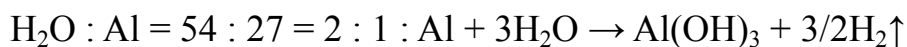
2.17. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании

Истощение природных ресурсов энергоносителей требует перехода на экологически чистые и возобновляемые источники энергии. Перспективы применения водорода в качестве источника энергии обуславливают поиск и разработку качественно новых методов и технологий. Специалисты продолжают искать более эффективные и недорогие способы получения молекулярного водорода, и в этом плане, перспективной является реакция взаимодействия алюминия с водой. Алюминий относительно нетоксичен, сравнительно не дорог, широко распространен в природе и в больших количествах производится промышленностью путем электролиза.

Промышленные порошки алюминия, как и массивный алюминий, покрыты защитной оксидно-гидроксидной пленкой, например, порошок АСД-1 (диаметр частиц ~100 мкм) содержит 0,5 мас. % оксидов, что соответствует средней толщине пленки более 14 мкм. Эта пленка значительно затормаживает процесс окисления, а именно за счет уменьшения скорости диффузии окислителя к поверхности металлического алюминия.

Алюминий в виде НП обладает пониженной реакционной способностью при комнатной температуре благодаря наличию плотной оксидно-гидроксидной оболочки, представляющей собой двойной электрический слой. Для наночастиц алюминия диаметром ~100 нм толщина оксидной пленки составляет 2...8 нм. При этом ее рост ограничивается электрическим потенциалом, который препятствует диффузии протонов через слой оксида к металлу. Свойства нанопорошков алюминия изучены не достаточно, что затрудняет их применение в качестве энергоносителей.

Согласно стехиометрическим расчетам по уравнению химической реакции для полного окисления 27 г (1 моль) алюминия требуется 54 г (3 моль) H_2O , то есть масса воды должна превышать массу алюминия в 2 раза:



Реакция взаимодействия металла Al с водой является экзотермической, при этом удельный тепловой эффект составляет 459,1 кДж/моль алюминия. За счет выделения теплоты на границе раздела Al/ H_2O происходит в первую очередь нагрев самих наночастиц, и затем нагревается вода как реакционная среда. Повышение температуры воды до ее кипения (100 °C) потребует для окисления Al дополнительного количества воды в силу испарения последней.

В работе [26] был проведен поиск оптимального массового соотношения реагентов: H_2O и нанопорошка Al для проведения реакции. При этом основным критерием оценки достижения цели являлось содержание

остаточного алюминия в продуктах реакции, которое в свою очередь не должно превышать $1 \div 2$ мас. %, а также максимальная скорость выделения водорода, но не приводящая к спеканию нанопорошка в воде.

2.17.1. Методики эксперимента

В работе [26] исследовался НП алюминия, полученный ЭВП в среде газообразного аргона с добавкой водорода (10 об. %) при избыточном давлении $1,52 \cdot 10^5$ Па, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр алюминиевого проводника 0,3 мм, длина – 75 мм). Для придания устойчивости НП в воздухе после его получения проводили пассивирование при медленном окислении его воздухом.

На основе электровзрывного нанопорошка алюминия и подогретой дистиллированной воды (50 °С) приготавливали образцы водных суспензий при массовом соотношении $H_2O : Al = (6 - 100) : 1$. Непрерывно перемешиваемая суспензия в термостойком стакане подогревалась до 64...66 °С (магнитная мешалка с подогревом), после чего перемешивание суспензии продолжалось без нагревания (магнитная мешалка без подогрева). В качестве датчика температуры, регистрируемой с помощью электронного самопишущего потенциометра «КСП-4», использовали хромель-алюмелевую термопару (диаметр проводников 0,3 мм). Измерение температуры проводили от начала нагрева суспензии (~50 °С) до ее остывания (~25 °С).

После реакции избыток воды удалялся методом декантации, а продукты высушивались на воздухе при 25 °С. Для определения фазового состава продуктов гидротермического взаимодействия использовался дифрактометр Rigaku D-MAX/B. Запись рентгенограмм выполнялась с использованием $Cu_{K\alpha}$ -излучения в диапазоне углов 2θ от 20 до 100°.

Содержание алюминия в исходных порошках и продуктах реакции определяли волюмометрическим способом – по объему водорода, выделившегося после взаимодействия образцов с десятимолярным раствором щелочи.

2.17.2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Известно, что процесс окисления нанопорошков алюминия водой можно интенсифицировать нагревом суспензии. В используемой методике была выбрана температура 64...66 °С (рис. 2.17.1), до которой нагревали суспензию «Al + H₂O»: при этой температуре возможно протекание реакции окисления алюминия с последующим самопроизвольным разогревом частиц и повышением температуры воды. При нагревании суспензии ниже этой температуры процесс окисления протекал относительно медленно и без саморазогрева суспензии. Нагрев суспензии

выше 66 °С приводил к резкому ускорению процесса саморазогрева без индукционного периода, что затрудняло запись температурной зависимости и определение параметров процесса окисления алюминия.

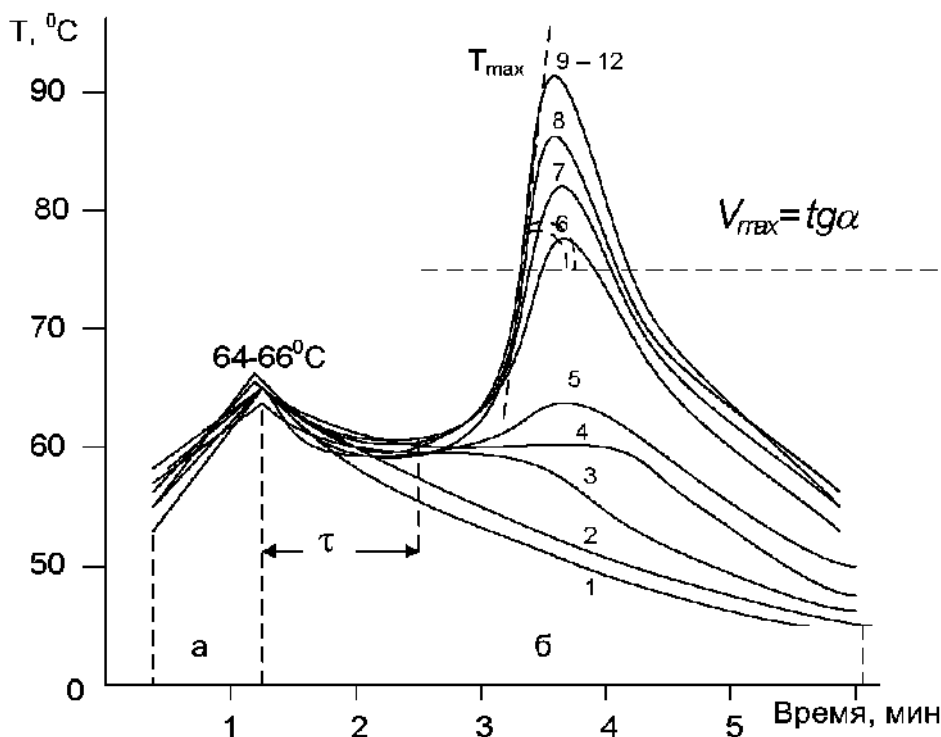


Рис. 2.17.1. Изменение температуры во времени при взаимодействии нанопорошка алюминия с водой:

а) одновременное нагревание и перемешивание суспензии; б) только перемешивание суспензии; τ – индукционный период, мин; v_{max} – максимальная скорость роста температуры, град/с; T_{max} – максимальное значение температуры суспензии (воды); 1, 2, ..., 12 – номера суспензий с различным содержанием нанопорошка алюминия (табл. 2.17.1)

В результате проведения экспериментов было установлено, что при непрерывном перемешивании нагретой до 64...66 °С суспензии нанопорошка алюминия (рис. 2.17.1, область а) и отсутствии источника внешнего нагрева (рис. 2.17.1, область б) тепловой процесс характеризовался определенным индукционным периодом (τ) и относительно резким увеличением температуры с достижением ее максимального значения (рис. 2.17.1, T_{max}). После достижения максимальной температуры происходило изменение окраски суспензии от черной (цвет нанопорошка алюминия) до светло-серой (цвет суспензии после окисления).

Таблица. 2.17.1

*Параметры протекания процесса взаимодействия
нанопорошка алюминия с водой*

Образец суспензии, №	Соотноше- ние $H_2O : Al$ по массе* ($\pm 0,5\%$)	Максимальная скорость ро- ста темпера- туры, $v_{max}, ^\circ C/c$	Максимальная температура суспензии, $T_{max}, ^\circ C$	Содержание Al^0 в продуктах, мас. %** ($\pm 0,5$)	Наблюдения
1	126 : 1	—	—	—	Выделение H_2 не заметно
2	101 : 1	—	—	—	
3	84 : 1	—	—	—	
4	72 : 1	0,00	60	3,13	Выделение пузырьков H_2
5	56 : 1	0,18	62	2,28	
6	50 : 1	0,42	78	1,80	Бурное вспенивание и выделение H_2
7	42 : 1	0,53	83	1,66	
8	33 : 1	0,68	87	1,44	
9	25 : 1	0,83	92	1,43	
10	16 : 1	0,83	92	1,43	
11	13 : 1	0,84	92	1,42	
12	8 : 1	0,85	92	1,42	
13	7...6 : 1	1,27	110...115	70,3	Испарение воды

* здесь и далее запись $H_2O : Al$ означает соотношение масс воды и нанопорошка алюминия.

** содержание Al^0 в исходном нанопорошке алюминия – $78,2 \pm 0,3$ мас. %

Максимальная температура суспензии при взаимодействии алюминия с водой сильно зависела от содержания в ней НП алюминия. При соотношении $H_2O : Al = (84 \div 126) : 1$ процесс окисления алюминия протекал медленно и без разогрева суспензии (табл. 2.17.1, образцы №№ 1–3), при этом после окисления нанопорошка оставалось много непрореагировавшей воды. При увеличении содержания нанопорошка в суспензии до соотношения $H_2O : Al = (56 \div 72) : 1$ саморазогрев не был зарегистрирован (рис. 2.17.1, табл. 2.17.1, образцы №№ 4, 5), но об окислении алюминия свидетельствовало как выделение водорода, так и наличие гидроксидов алюминия в высушенном продукте по данным рентгенофазового анализа. В то же время в этих образцах присутствовало большое количество металлического Al , то есть нанопорошок алюминия в суспензиях с соотношением $H_2O : Al = (56 \dots 72) : 1$ окислялся частично. Для суспензий с соотношением $H_2O : Al = (8 \dots 25) : 1$ характерен саморазогрев с интенсивным тепловыделением (рис. 2.17.1, табл. 2.17.1, обр. №№ 9...12) и образование твердых продуктов окисления алюминия – гидроксида и оксигидроксида алюминия с очень малым содержанием алюминия (рис. 2.17.3). Дальнейшее увеличение содержания НП алю-

миния в суспензии при достижении соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{Al} \leq (6...7) : 1$ приводило к тому, что при окислении алюминия в результате саморазогрева в суспензии достигалась температура 100 °С. При этом происходило интенсивное испарение воды – необходимого окислителя нанопорошка Al в условиях проводимого эксперимента (табл. 2.17.1, обр. № 12).

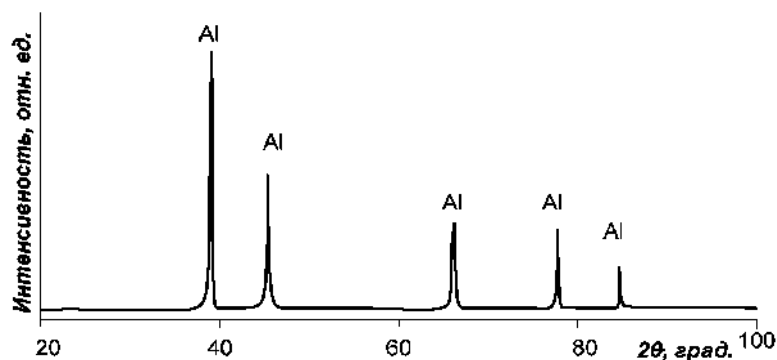


Рис. 2.17.2. Рентгенограмма исходного нанопорошка алюминия

Сравнивая экспериментально полученные результаты с результатами расчета согласно уравнению химической реакции, следует отметить, что стехиометрический расчет не позволяет определить реальное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}$ в суспензии, достаточное для полного окисления Al. Более того, в случае использования порошкообразного алюминия, при недостатке воды в подобных условиях возможно протекание процессов спекания порошков.

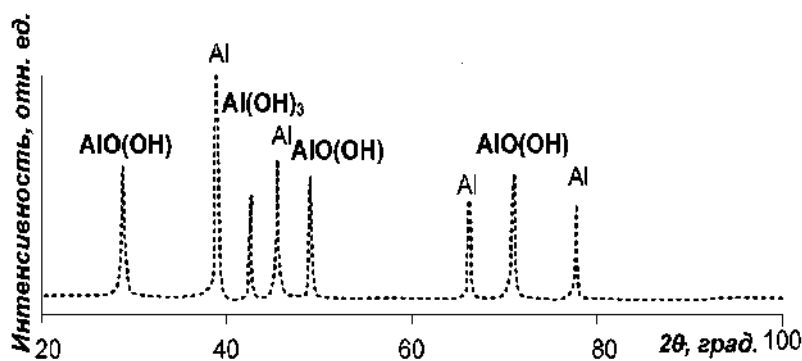


Рис. 2.17.3. Рентгенограмма продукта взаимодействия НП алюминия и воды в суспензии образца № 12 (табл. 2.17.1)

Как отмечалось ранее, электровзрывные нанопорошки металлов отличаются повышенной реакционной способностью при нагревании. Даже при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = 6 : 1$ процесс окисления и саморазогрева суспензии сопровождаются интенсивным испарением воды и спеканием нанопорошков.

Таким образом, процесс окисления исследуемого нанопорошка алюминия жидкой водой в суспензии, нагретой до 64...66 °С, характе-

ризуется индукционным периодом и саморазогревом с выделением тепла и молекулярного водорода.

Экспериментально показано, что рассчитанное соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}=2:1$ недостаточно для протекания реакции окисления нанопорошка алюминия жидкой водой.

Установлено, что для наиболее полного окисления нанопорошка алюминия (остаточное содержание алюминия составляет 1,42...1,43 мас. %) для приготовления суспензии необходимо придерживаться соотношения: $\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = (8...25) : 1$ (мас. части).

2.18. Влияние горячего водорода на процесс кипения воды

В настоящее время накоплены значительные экспериментальные результаты, показывающие, что наночастицы и НП являются новым состоянием вещества, характеризующимся одновременно свойствами твердого тела, жидкости и макромолекул. Благодаря своему структурно-энергетическому состоянию они проявляют ряд необычных свойств [27].

Известно, что каждое вещество в жидком состоянии при определенных температуре и внешнем давлении кипит. Кипением называется процесс испарения жидкости не только с открытой поверхности, но и в ее толще, где начинают образовываться пузырьки пара. Обычно в жидкости, или в стенках сосуда, в который она помещена, имеется растворенный или поглощенный воздух. Образовавшийся небольшой пузырек газа наполняется насыщенным паром окружающей жидкости. Упругость пара в нем определяется температурой жидкости. Если температура жидкости такова, что давление насыщенного пара в пузырьке меньше внешнего давления над жидкостью, пузырек не растет. Этому препятствует и гидростатическое давление столба жидкости над ним, и внешнее давление, под которым находится жидкость.

Внешнее давление определяет равновесное состояние пузырька. Если внешнее давление увеличивать, то пузырек будет сжиматься. Если уменьшить, то объем пузырька увеличится. Пусть внешнее давление не меняется, но увеличивается температура. Когда температура жидкости достигает значения, при котором упругость ее насыщенного пара станет равна внешнему давлению, то давление пара внутри пузырька также будет равно внешнему. Дальнейшее повышение температуры приведет к тому, что давление пара внутри пузырька превысит внешнее, пузырек начнет расти, всплывать и по достижении поверхности лопнет, выпустив пар. Жидкость начинает испаряться не только с поверхности, но и с поверхности пузырьков внутри жидкости: жидкость кипит. Таким образом, для того, чтобы жидкость закипела, необходимо довести ее тем-

пературу до величины, при которой упругость ее насыщенных паров равна внешнему давлению, точнее несколько больше.

При взаимодействии нанопорошка алюминия (НПА) с водой наблюдается кипение суспензии. Таким образом можно получать молекулярный водород и оксиды-гидроксиды алюминия с развитой микроструктурой поверхности:



С повышением температуры в зоне реакции с водой происходит образование оксидов алюминия (β – Al_2O_3 , γ – Al_2O_3).

Реакция взаимодействия Al с водой является экзотермической, ее стандартная энтальпия составляет – 459,1 кДж/моль. Прямым результатом тепловыделения является повышение температуры воды. При определенной температуре возможно протекание реакции окисления алюминия с самопроизвольным разогревом суспензии и последующим повышением температуры окружающей среды (воды) до кипения.

Установление условий парообразования при температуре ниже 100 °С, исследование зависимости температуры кипения суспензии от содержания в ней нанопорошка и его дисперсности, являются характерными свойствами наносистем.

2.18.1. Методика и техника эксперимента

НП алюминия получены в разных условиях электрического взрыва (табл. 18.1).

Таблица 2.18.1

Параметры химической активности порошков алюминия

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Температура начала окисления $t_{\text{но}}$, °С	Приведенный тепловой эффект окисления $S/\Delta t$, отн. ед.	Содержание металлического Al, мас. %
НПА-М	$12 \pm 0,5$	450	4,9	85,5
НПА-18	$7,7 \pm 0,25$	550	2,9	85,7
НПА-22	$8,8 \pm 0,25$	550	3,3	84,1
НПА-28	$9,9 \pm 0,3$	530	5,5	85,8
АСД-1	$0,15 \pm 0,03$	680	2,1	99,5

Нанопорошок, обозначенный как НПА-М (рис. 2.18.1, а), получали с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде газообразного аргона с добавкой водорода (10 % об.) при избыточном давлении $1,52 \cdot 10^5$ Па, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр алюминиевого проводника 0,3 мм, длина – 75 мм). Для придания устойчи-

ности электровзрывному нанопорошку в воздухе после его получения проводили пассивирование при медленном окислении его воздухом.

Нанопорошки обозначенные: НПА-18, НПА-22, НПА-28, получали также с помощью электрического взрыва проводников, при тех же электрических параметрах и зарядном напряжении емкостного накопителя соответственно 18, 22, 28 кВ.

Анализ микроструктуры поверхности НП Al показал, что частицы имеют сферическую форму (рис. 2.18.1, а), при этом диаметр большинства частиц не превышал 100 нм.

Промышленный порошок алюминия АСД-1 получен распылением расплава Al в среде аргона. Форма частиц сферическая ~100 мкм.

Параметры химической активности определяли по данным термического анализа (термоанализатор Q-600 Научно-аналитического центра ТПУ). Содержание металлического Al определяли волюмометрическим методом. Площадь удельной поверхности определяли по методу БЭТ.

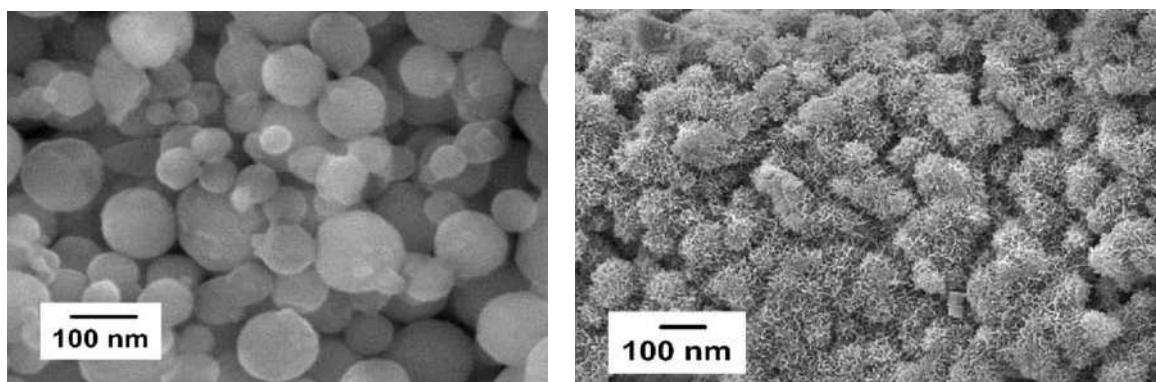


Рис. 2.18.1. Микрофотографии нанопорошка Al:
а) исходного; б) продукта его взаимодействия с водой

На основе порошков Al и подогретой дистиллированной воды (50 °С) приготавливали образцы водных суспензий при массовом соотношении $H_2O : Al = 100 : 1 - 6 : 1$. Непрерывно перемешиваемая суспензия в термостойком стакане подогревалась до 64...66 °С (магнитная мешалка с подогревом), после чего перемешивание суспензии продолжалось без нагревания (магнитная мешалка без подогрева). В качестве датчика температуры, регистрируемой с помощью электронного самопишущего потенциометра «КСП-4», использовали хромель-алюмелевую термопару (диаметр проводников 0,3 мм). Температуру контролировали также с помощью образцового ртутного термометра с точностью $\pm 0,1$ °С. Измерение температуры проводили от начала нагрева (~50 °С) до остывания (~25 °С) суспензии. После реакции избыток воды удалялся методом декантации, а продукты (рис. 2.18.1, б) высуши-

вались на воздухе при 25 °С. Для определения фазового состава продуктов гидротермического взаимодействия использовался дифрактометр Rigaku D-MAX/B. Запись рентгенограмм выполнялась с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2θ от 20 до 100°.

2.18.2. Обсуждение результатов

В результате проведения экспериментов [27] было установлено, что при непрерывном перемешивании нагретой до 64...66 °С суспензии НП Al (рис. 2.17.1, область 1) и отсутствии источника внешнего нагрева (рис. 2.17.1, область 2) тепловой процесс характеризовался определенным индукционным периодом T и относительно резким увеличением температуры суспензии с достижением максимального значения (рис. 2.18.2, T_{max}).

Максимальная температура суспензии заметно зависела от содержания в ней нанопорошка алюминия (рис. 2.17.1). На основе экспериментальных данных было установлено, что для суспензий с содержанием Al ($\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = 50 : 1 - 33 : 1$) характерен саморазогрев с достижением максимальной температуры суспензии 78...87 °С. При увеличении содержания Al ($\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = 8 : 1$) характерен саморазогрев с интенсивным тепловыделением (рис. 2.17.1, табл. 2.17.1, обр. 4) и образованием твердых продуктов окисления алюминия (рис. 2.18.1, б) – оксигидроксида и гидроксида Al с очень малым содержанием алюминия, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 2.18.2). В то же время зарегистрирован предел соотношения НПА и воды ($\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = 8 : 1 - 25 : 1$), при котором максимальная температура суспензии за счет самопроизвольного разогрева суспензии начинается повышаться с образованием пара и выделением молекулярного водорода, достигая в итоге 92 °С (табл. 2.17.1, обр. 4...7).

Площадь удельной поверхности порошков алюминия также повлияла на максимальную температуру суспензии. На рис. 2.18.3 представлены зависимости изменения температуры во времени для электровзрывных нанопорошков Al и промышленного порошка АСД-1. Для АСД-1 характерен саморазогрев суспензии с достижением максимальной температуры равной 82 °С (рис. 2.18.3, а), при этом кипение не наблюдалось. Это связано с малой величиной площади удельной поверхности (табл. 2.17.1) и большим диаметром частиц, т. е. с невозможностью получения «горячего» водорода в этих условиях. На отсутствие существенного саморазогрева указывает состав продуктов взаимодействия: образуются только гидроксиды алюминия. В отличие от АСД-1, электровзрывные нанопорошки Al, имея высокую площадь удельной поверхности и дефектное состояние поверхности частиц, обладают высокой реакционной способностью (табл. 2.17.1). Максимальная температура суспензии с содержанием нанопорошков Al достигает 92...94 °С (рис. 2.18.3, б).

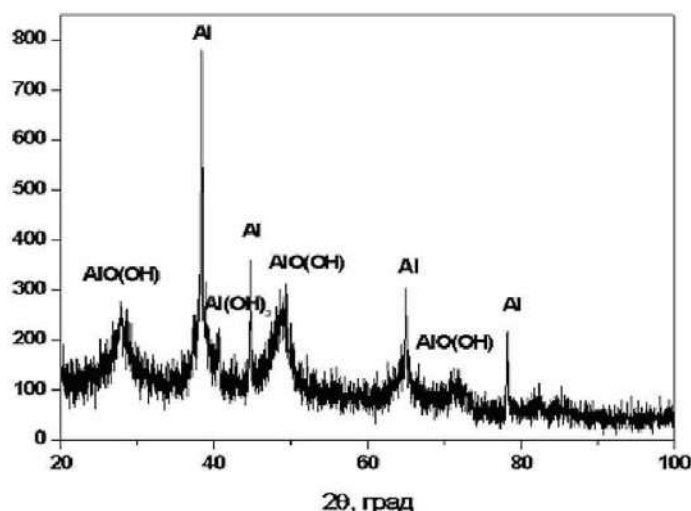


Рис. 2.18.2. Типичная рентгенограмма продукта взаимодействия нанопорошка Al и воды

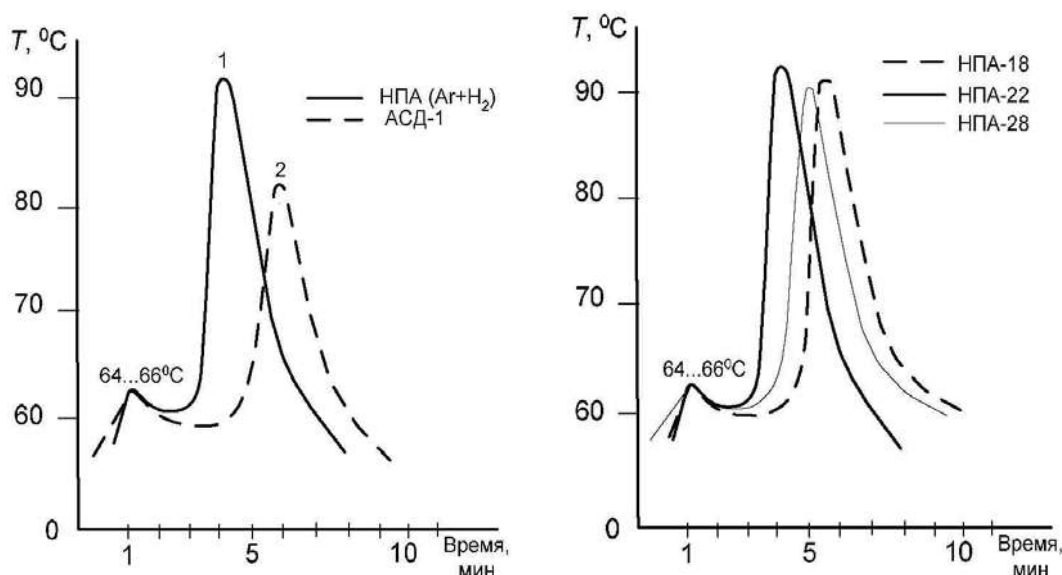


Рис. 2.18.3. Зависимость температуры суспензии от времени при взаимодействии с водой: а) НПА-М и АСД-1; б) НПА-18, НПА-22, НПА-28

Связь между температурой частицы T и температурой окружающей среды T_0 описывается в рамках модели, предполагающей постоянное значение температуры во все объеме частицы, квазистационарность процессов тепло- и массопереноса в окружающей частицу среде и неизменность размеров физических свойств частицы в процессе взаимодействия со средой. Последнее предположение справедливо вследствие того, что для достижения максимальной температуры T_{\max} при саморазогреве требуется химическое превращение нескольких монослоев вещества на поверхности частицы. В отличие от более общего описания саморазогрева металлов при высоких температурах, рассматриваемая мо-

дель, описывающая саморазогрев при относительно низких температурах ($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$), более соответствует поведению частиц нанопорошков в выбранных нами химических реакциях. При этом единственным источником саморазогрева предполагается теплота химической реакции.

Обозначим тепловой эффект химической реакции как ΔH . Скорость тепловыделения в результате химической реакции будет равна:

$$-\frac{dH_1}{dT} = V \cdot \Delta H \cdot U, \quad (8)$$

где V – скорость реакции; U – объем реагирующего слоя (граничный слой между металлом и оксидно-гидроксидной оболочкой).

Скорость отвода тепла от реагирующего слоя через оксидно-гидроксидную оболочку пропорциональна разности температур в объеме реагирующего слоя T и в окружающей среде T_0 :

$$\frac{\Delta H_2}{dt} = \alpha \cdot S \cdot (T - T_0), \quad (9)$$

где α – коэффициент теплоотдачи оксидно-гидроксидной оболочki; S – поверхность теплоотвода.

Для реализации саморазогрева необходимо выполнение условия:

$$\left| \frac{dH_1}{dt} \right| > \left| \frac{dH_2}{dt} \right|$$

Рост температуры в промежуточном слое будет продолжаться до достижения максимальной температуры T_{\max} , т. е. до установления теплового равновесия:

$$\left| \frac{dH_1}{dt} \right| = \left| \frac{dH_2}{dt} \right|$$

Приравнивая правые части уравнений (8) и (9), получаем:

$V \cdot |\Delta H| \cdot U = \alpha \cdot S \cdot (T_{\max} - T_0)$, откуда:

$$T_{\max} = V \cdot |\Delta H| \frac{U}{\alpha S} + T_0$$

Качественный анализ полученного выражения показывает, что с повышением скорости и теплового эффекта реакции, а также с увеличением реакционного объема величина T_{\max} растет, тогда как увеличение коэффициента теплоотдачи α и поверхности теплоотвода снижают T_{\max} . Температура окружающей среды T_0 входит как аддитивная составляющая в значение T_{\max} . Оценить максимально достигаемую температуру T_{\max} можно по фазовому и химическому составу образующихся в объеме реагирующего слоя продуктов реакции.

Согласно механизму окисления наночастиц алюминия с водой окислителем является H^+ , процесс окисления происходит на границе раздела оксида-гидроксида алюминия. Температура водорода равна температуре в зоне реакции. Тестом на температуру является фазовый состав продуктов окисления.

При температуре 20...25 °С скорость молекул водорода высока, и при столкновении с молекулами воды молекулы водорода могут повышать свою скорость и энергию. В тоже время если молекулы водорода имеют высокую скорость, то они могут ее передавать молекулам воды. При столкновении молекул воды с молекулами «горячего» водорода, образовавшегося в зоне реакции нанопорошка алюминия с водой (250...300 °С), они могут получить энергию, достаточную для перехода в парообразное состояние. Молекулы «горячего» водорода могут пронизывать воду аналогично элементарным частицам и формировать цепочки зародышевых пузырьков вдоль своего трека (следа). Внутри трека возможно образование водяного пара и, соответственно, пузырька пара также (стадия зарождения пузырька).

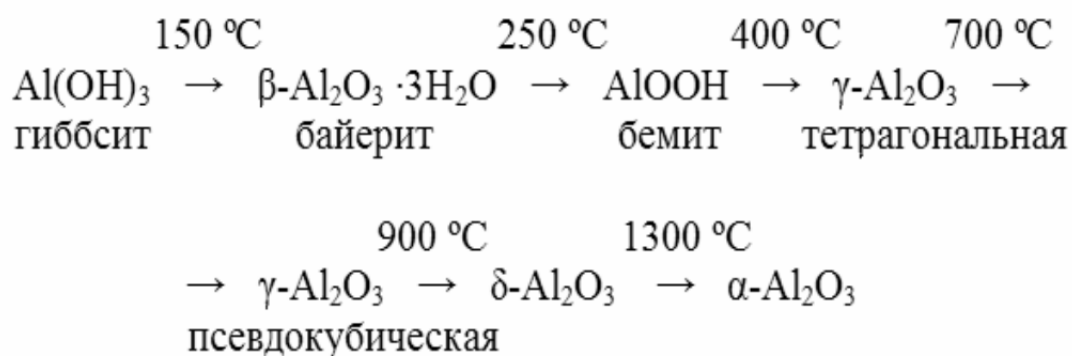


Рис. 2.18.4. Последовательность превращений гидроксида алюминия при нагревании

Молекулы водорода, попадая на границу пузырька и воды, могут способствовать парообразованию на поверхности пузырька и его росту. Образовавшийся небольшой пузырек газа наполняется насыщенным паром окружающей жидкости (воды). Повышение температуры воды и пара за счет теплоты химической реакции приведет к тому, что давление пара внутри пузырька превысит внешнее, пузырек начнет расти, всплывать и по достижении поверхности выбросит пар в окружающую атмосферу. Таким образом, происходит кипение (парообразование) при температуры воды ниже 100 °С – неравновесное кипение за счет передачи энергии «горячим» водородом парам воды, что наблюдалось экспериментально: кипение воды при 92...94 °С.

Таким образом, показано, что при саморазогреве суспензий нанопорошков Al в жидкой воде температура кипения суспензии не превышает 94 °С. Описан механизм кипения воды.

Процесс окисления нанопорошка Al жидкой водой в суспензии, нагретой до 64...66 °С, сопровождается индукционным периодом и последующим саморазогревом с выделением молекулярного водорода.

Максимальная температура суспензии при саморазогреве зависит от содержания и дисперсности порошков Al. Полное окисление порошков происходит при соотношении $H_2O : Al = 8 : 1 - 25 : 1$.

2.19. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике

2.19.1. Актуальные проблемы земной энергетики

Существование земной цивилизации напрямую связано с тем, какие виды источников энергии будет использовать человечество. Одной из проблем современности является поиск новых источников энергии, которые в недалеком будущем могли бы заменить нефть, газ и каменный уголь, запасы которых, по оценкам специалистов, истощатся в ближайшие сто лет. Несомненно, что в ближайшие сотни лет будет интенсивно развиваться ядерная энергетика наряду с нетрадиционными источниками энергии (ветроэнергетика, приливные гидроэлектростанции, геотермальные станции и др.). Интенсивное развитие атомной энергетики ставит остро проблему захоронения радиоактивных отходов. К сожалению, радиоактивность отходов от работы атомных станций в сотни раз выше, чем исходного топлива, и накопление отходов на Земле приведет к значительному росту радиационного фона, что может привести к резкому росту заболеваемости населения. Одним из перспективных проектов захоронения отходов является транспортирование их с Земли с помощью космических аппаратов в сторону Солнца. Конечно, в настоящее время такой проект потребует вложения больших средств, что сделает атомную энергетику нерентабельной. По прогнозам специалистов, управляемый термоядерный синтез будет осуществим через 100...200 лет. Возможно, будут построены мощные гидроэлектростанции, но останется проблема создания мобильных источников энергии, например, для автомобилей [28].

2.19.2. Перспективы и проблемы водородной энергетики

Наиболее перспективным направлением среди известных технологий получения и транспортирования энергии является водородная энергетика (ВЭ). ВЭ и водород характеризуются следующими особенностями:

- в природе водорода очень много – это вода, на Земле содержание H_2 составляет 17 ат. %;

- H_2 является самым легким элементом, поэтому имеет самую высокую энергоемкость в расчете на единицу массы –121 кДж/г;
- продуктом окисления (сгорания) H_2 является H_2O – экологически самый безопасный продукт;
- в случае утечки H_2 при громадных объемах его использования он не накапливается в атмосфере Земли: легкие молекулы H_2 в результате столкновения с молекулами воздуха «разгоняются» до первой космической скорости и улетают за пределы земного тяготения;
- разработаны топливные элементы, в которых вырабатывают электрическую энергию с использованием H_2 и O_2 воздуха с КПД $\approx 80\%$.

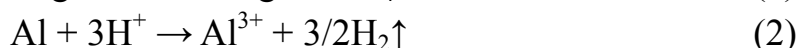
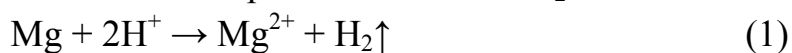
В то же время перспективы масштабного использования ВЭ не так уж безоблачны, как и во всякой технологии, имеется ряд проблем:

- трудности в накоплении и хранении H_2 – этот газ образует с воздухом взрывоопасные смеси, горюч;
- сжижается при очень низкой температуре $-253^\circ C$, поэтому его хранение в жидком состоянии очень затратно: его надо охлаждать жидким гелием;
- хранение H_2 под большим давлением затруднено, что связано с высокой проникающей способностью его молекул.

Очень заманчивой является идея получения H_2 в твердом виде под большим давлением при охлаждении. Этой проблемой длительное время (более 40 лет) занимается Институт физики высоких давлений. Твердый H_2 планируется получить путем охлаждения газообразного H_2 , находящегося под давлением 0,2 млн. МПа. Теоретически уже рассчитаны характеристики такого H_2 : плотность – до 2 г/см^3 , устойчивость – до $200^\circ C$. К сожалению, до настоящего времени экспериментальные работы не увенчались успехом. Получение твердого H_2 могло бы решить многие проблемы ВЭ, ракетостроения и органического синтеза.

2.19.3. Уникальные свойства нанопорошка алюминия

Известно, что активные металлы (Mg, Be и Al) являются носителями запасенной химической энергии, которая может быть извлечена при их сжигании. В то же время при взаимодействии с H_2O и водными растворами многие металлы окисляются протонами и дают H_2 :



Молярная масса Mg составляет 24 г/моль, при его окислении на получение 22,4 л H_2 расходуется 24 г Mg. При окислении в H_2O 27 г Al образуется 33,6 л H_2 , т. е. в 1,5 раза больше. Выпускаемые промышленностью порошки Al взаимодействуют с H_2O медленно, причем реагиру-

ет всего на 20...30 мас. %, после чего процесс замедляется. Длительное время рядом уральских ученых делались попытки ускорить процесс путем введения в Al Ga, In, редкоземельных элементов и др., но серьезных успехов не было достигнуто.

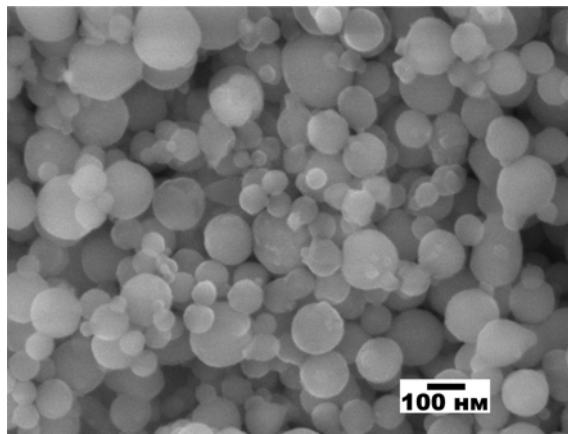
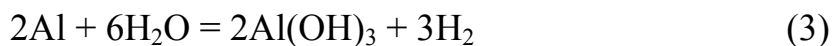


Рис. 2.19.1. Микрофотография нанопорошка алюминия

Качественный скачок произошел в середине 80-х гг. прошлого столетия, когда в СССР была принята программа по развитию электровзрывной технологии получения ультрадисперсных (нано-) порошков (НП). Уже первые опыты, выполненные в нашем коллективе, показали, что полученный с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона и непассивированный НП Al (рис. 2.19.1) реагирует с водой за несколько секунд и полностью. При недостатке воды взаимодействие заканчивается интенсивным парообразованием и спеканием остаточного НП с продуктами. В то же время, ВЭ развивалась, но низкими темпами, в основном, в интересах космических технологий и подводного флота. С появлением НП с высокой реакционной способностью значительно расширились возможности и технологичность получения H_2 . В процессе исследования реакции НП Al с H_2O были установлены новые, ранее неизвестные закономерности.

2.19.4. Вода – глобальный компонент водородной энергетики

Рассмотрим более детально некоторые процессы взаимодействия НП Al с H_2O . Известно, что компактный металлический Al – один из наиболее активных металлов – при обычных условиях всегда покрыт тонкой сплошной оксидной пленкой, которая предохраняет металл от взаимодействия с кислородом, парами воды, разбавленными растворами. При нарушении же целостности оксидной пленки, которое может быть достигнуто обработкой металла щелочами и кислотами, Al начинает активно взаимодействовать с H_2O . Формально уравнение реакции Al с H_2O , без учета возможных превращений $Al(OH)_3$, можно представить в виде:



Из урав. (3) следует, что при взаимодействии двух атомов Al с H_2O образуется три молекулы H_2 , иначе, согласно стехиометрическим расчетам, при взаимодействии 54 г Al с H_2O образуется 67,2 л (или 6 г) H_2 (объем приведен для 0 °С и 1 атм) и 156 г $Al(OH)_3$. Скорость этой реакции при комнатной температуре невелика, поскольку в воде всегда присутствует растворенный кислород, который частично пассивирует металлический Al. Но при повышении температуры, а также в случае присутствия в воде небольших количеств щелочей, кислот или солей скорость реакции увеличивается.

Запасенная энергия в наноалюминии

Еще с 80-х гг. прошлого столетия высокие скорости взаимодействия полученного в условиях электрического взрыва НП Al с O_2 и H_2O пробуждали мысль о запасенной энергии в НП. Действительно, отдельные образцы НП Cu и Ag при нагревании до 300 и до 60 °С соответственно, демонстрировали выделение теплоты без изменения своей массы. На Al такие эксперименты осуществить не удалось: даже в вакууме 0,01 Па масса образцов увеличивалась. Методами сжигания в кислороде под давлением 2 МПа и растворения в изотермических условиях удалось измерить тепловые эффекты. Их превышение (т. е. запасенная энергия) составила до 80 кДж на моль исходного НП. При пересчете на содержание металлического Al в НП (92...94 мас. %) эта величина составляет приблизительно 100 кДж на моль НП. Чтобы оценить неординарность, этого эффекта, достаточно вспомнить, что теплота плавления Al в массивном состоянии равна 13,6 кДж/моль. С точки зрения термодинамики, этот результат не имеет объяснения: если в 1 моль Al закачать такую энергию – 100 кДж, то он должен расплавиться. Исследования показали, что, действительно, такое состояние для НП изученного размерного диапазона диаметра частиц от 60 до 150 нм возможно. Энергия запасается в виде двойного электрического слоя с высокой псевдоемкостью, сформировавшегося в условиях электрического взрыва и усиливавшегося при пассивировании.

Рентгеноструктурный анализ НП показал, что частицы имеют пониженную рентгеновскую плотность, в среднем на 0,2 %. Такая плотность достигается при нагревании массивного Al до 70 °С. Необходимо подчеркнуть, что запасенная энергия не связана с энергией поверхности: для частиц такого диаметра она не превышает 4 кДж/моль. При сжигании и при протекании химических реакций запасенная энергия выступает в роли «стартового допинга» (спускового механизма), понижая температурные пороги процессов.

Можно ли внутри жидкой воды достичь температуры 400 °С?

Особенности теплового режима процесса взаимодействия НП Al с H₂O приводят к появлению новых эффектов, которые не были известны для реакции с участием крупных порошков Al. В первую очередь—это эффект саморазогрева наночастиц до температур, превышающих температуру окружающей воды на сотни градусов. Рассмотрим причины проявления данного эффекта. При использовании промышленного порошка Al АСД-1 скорость выделения H₂ составляет лишь $1,38 \cdot 10^{-4}$ л/с·г (0,138 мл в секунду на 1 г порошка). При этом в конечный продукт — смесь оксидов и гидроксидов Al — превращается только 20...30 % исходного Al. Исследования, проведенные нашим коллективом, показали, что НП Al по своей реакционной способности превосходят обычные промышленные порошки типа АСД-1. В то же время скорость выделения H₂ при взаимодействии НП Al с дистиллированной водой при 60 °С составляет 3 мл/с·г, при 80 °С — 9,5 мл/с·г, что превышает скорость выделения H₂ при гидротермальном синтезе приблизительно в 70 раз. Другим преимуществом использования НП в данной реакции является то, что степень превращения Al составляет 98...100 % (в зависимости от температуры). Более того, введение в дистиллированную H₂O даже незначительных количеств щелочи приводит к значительному возрастанию скорости реакции: при увеличении рН раствора до 12 скорость выделения H₂ возрастает до 18 мл/с·г при 25 °С. Скорость выделения H₂ при растворении АСД-1 в растворе, содержащем 8 г/л NaOH, при этой же температуре составляет лишь 1 мл/с·г. Приведенные данные показывают, что НП Al, в отличие от компактного Al и крупных промышленных порошков, взаимодействуют с H₂O с большой скоростью и степенью превращения ~100 % и именно их применение позволит получать H₂ с достаточной скоростью при обычных условиях.

Реакция Al с H₂O является экзотермической, т. е. в ходе взаимодействия выделяется теплота. Расчеты показывают, что при полном взаимодействии 27 г Al (1 моль) с H₂O с образованием аморфного Al(OH)₃ и H₂ по реакции (3) выделяется 418 кДж теплоты. Такое же количество теплоты выделяется при сгорании ~ 13 г углерода. Очевидно, что в зависимости от соотношения масс взятых Al и H₂O, а также скорости реакции (иными словами — скорости производства теплоты) и скорости отвода тепла в окружающую среду, реакционная смесь может иметь относительно постоянную температуру, а может и постепенно нагреваться, что, в свою очередь приводит к возрастанию скорости реакции. Оценим температуру, до которой может нагреться смесь НП Al с H₂O в ходе реакции. Минимальная масса H₂O, необходимая для полного расходования 27 г Al

с образованием продуктов, согласно стехиометрии реакции (3), составляет 54 г. Выделяющегося при этом количества теплоты при условии отсутствия ее отвода в окружающую среду достаточно для нагрева продуктов реакции до температуры $\sim 2300^\circ\text{C}$. Естественно, на практике реакцию в таком режиме (адиабатическом) не проводят. Небольшой избыток воды, превышающий стехиометрически необходимое ее количество, например, в 2 раза, приводит к резкому понижению температуры за счет нагревания этого избыточного количества воды.

Нашим коллективом впервые был обнаружен и экспериментально обоснован «эффект саморазогрева»: это превышение температуры внутри наночастиц в сравнении с температурой окружающей среды, в которой или с которой протекает химическая реакция. Этот эффект объясняется наличием значительной доли атомов на поверхности наночастицы, сравнимой с долей атомов в объеме частицы. Тепло, выделяющееся в реакции, аккумулируется в металлической составляющей наночастицы. Тем не менее был найден косвенный способ определения максимальной температуры саморазогрева.

Что можно получить еще кроме водорода и тепла в реакции наноалюминия с водой?

Следствием саморазогрева частиц НП Al является различное химическое и фазовое состояние твердых продуктов взаимодействия его с H_2O .

Одновременно состав продуктов отражает значение температуры внутри частицы: это своеобразный тест на температуру. В настоящее время прямых методов определения температуры внутри нанообъектов не разработано. Природа оказалась щедра, подарив нам цепочку фазовых превращений продуктов окисления Al в зависимости от температуры (рис. 2.19.2). Эта цепочка превращений может быть положена в основу предприятия, выпускающего продукцию различного ассортимента.



Рис. 2.19.2. Схема термических превращений продуктов взаимодействия нанопорошка алюминия с водой и области их применения

Наличие саморазогрева наночастиц Al и высокая скорость образования H_2 приводят к его накоплению на границе раздела металл-оксид (гидроксид) металла и к разрыву оксидно-гидроксидной оболочки. В результате данных процессов твердые продукты реакции образуют наноструктуры, которые до использования НП получить не удавалось. Наиболее удивительным фактом является то, что размеры структурных элементов – пор, слоев – не превышают 100 нм, а в ряде случаев – и десятков нм. На рис. 2.19.3 представлена микрофотография такого продукта, имеющего ячеистую структуру с размерами ячеек ≤ 100 нм и толщиной перегородок между ними 10...20 нм. Кроме продуктов с такой морфологией в зависимости от температурного и гидродинамического режимов реакции удастся получить еще несколько типов продуктов, различающихся по структуре и химическому составу. Наиболее удивительными по своей морфологии являются продукты, состоящие из пустотелых сфер или их фрагментов размерами, не превышающими 100...200 нм. Образование таких «скорлупок» – довольно интересное проявление так называемого химико-механического эффекта, который также является следствием саморазогрева наночастиц Al в ходе их взаимодействия с H_2O . То есть в отличие от механохимического эффекта в котором химические реакции протекают под действием механических нагрузок, в данном случае, наоборот, химическая реакция приводит к механическому разрушению.

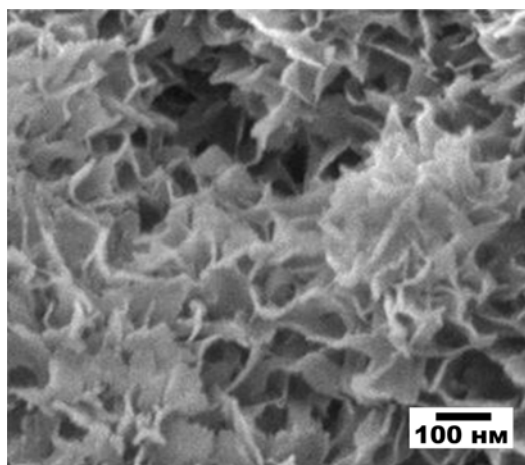


Рис. 2.19.3. Микрофотография продукта взаимодействия нанопорошка алюминия с водой

Факт образования пустотелых сфер, состоящих из (гидр)оксидов Al различных модификаций, можно объяснить следующим образом. Толщина оксидной оболочки на поверхности наночастиц Al неравномерна, и, очевидно, взаимодействие Al с H_2O начинается в тех местах, где эта оболочка более тонкая. Поскольку на таком участке поверхности части-

цы диффузионные затруднения в ходе взаимодействия минимальны, фронт реакции развивается неравномерно и частица в большей степени «вытравливается» именно со стороны указанного участка. В итоге при израсходовании Al от наночастицы остается лишь ее оболочка – «скорлупа». Было установлено, что продукты с такой морфологией получают в относительно мягких условиях – при относительно большом избытке H_2O и температуре реакционной смеси, не превышающей $70\text{ }^\circ\text{C}$. Повышение температуры смеси способствует, по-видимому, разрушению таких пустотелых образований и формированию продуктов с ячеистой структурой. Образующиеся осколки оксидно-гидроксидной оболочки имеют вид скорлупок (рис. 2.19.4).

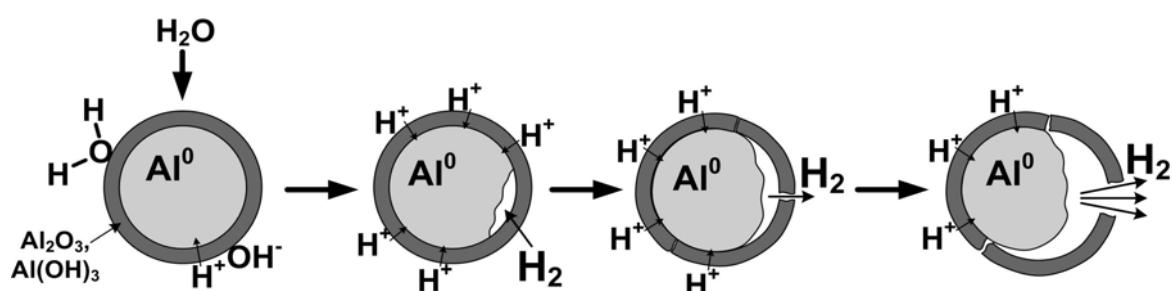


Рис. 2.19.4. Схема взаимодействия наночастицы алюминия с водой, объясняющая формирование продуктов с ячеистой структурой

С точки зрения генерирования H_2 , химико-механический эффект способствует резкому увеличению скорости реакции: разрыв оксидно-гидроксидной оболочки приводит к проникновению H_2O непосредственно к поверхности металла. H_2 образуется на границе раздела металл-оксид (гидроксид) металла и имеет высокую температуру – температуру саморазогрева, а она составляет сотни градусов. При $400\text{ }^\circ\text{C}$ H_2 эффективно диффундирует через пластину никеля толщиной 10 см.

Еще один эффект с наноалюминием

Может ли вода кипеть при атмосферном давлении при температуре ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$? Оказалось, что добавление НП Al в H_2O приводит к понижению температуры кипения воды. Величина этого понижения зависит от активности НП. Образующиеся в результате реакции Al с H_2O пузырьки H_2 насыщаются парами H_2O , всплывают к поверхности, где лопаются, выбрасывая в атмосферу пары H_2O . Измерение температуры кипящей воды проводили с помощью термопар и образцовых ртутных термометров. Объяснение этому эффекту было дано с привлечением модели «горячего» H_2 . Пузырек H_2 , сформированный на поверхности наночастицы Al, внутри содержит молекулы H_2 с большой кинетиче-

ской энергией, которая передается молекулам H_2O при соударении с молекулами H_2 , вызывая тем самым парообразование на внутренней поверхности газового пузырька. Продвигаясь к поверхности воды, пузырек постепенно насыщается парами H_2O . А при достижении поверхности пузырек разрушается, выбрасывая пары H_2O в атмосферу.

2.19.5. От водородной энергетики – к водородной цивилизации

Почему ученые так стремятся к развитию ВЭ, компании ежегодно тратят миллионы долларов на исследования в этом направлении, предприятия машиностроительной отрасли все больше говорят о производстве водородного транспорта, а энергетики считают H_2 наиболее успешной заменой углеводородного топлива в условиях все более нарастающего топливного кризиса? Создается впечатление, будто H_2 проникает во все сферы нашей жизни – не случайно его молекулы и в физическом смысле имеют наибольшую проникающую способность среди других молекул. Объяснение «привлекательности» H_2 лежит в его уникальных свойствах. Почему же тогда этот уникальный газ недостаточно широко используется для решения проблем в различных областях производства? Это происходит потому, что его использование сопряжено с рядом трудностей, перечисленных выше, которые, тем не менее, поддаются решению. Так, например, чтобы решить проблему транспортировки и хранения H_2 , достаточно получать его на месте потребления. В настоящее время с этой целью используются электролизеры H_2O , которые имеют довольно большие габариты и недостаточно высокую производительность, что и затрудняет создание мобильных источников H_2 . Одним из способов решения проблем транспортировки и хранения H_2 может стать использование генераторов H_2 на основе НП Al. При взаимодействии с H_2O одного килограмма НП Al выделяется 1244,5 л H_2 , который при сжигании дает 13,43 МДж тепла. Эффективность такого процесса получения H_2 выше, чем в случае электролиза–окисления НП Al протекает на 100 %, т. е. применяемый материал используется полностью.

Исходя из расхода 10 л бензина на 100 км пробега легковым автомобилем, следует, что при его полном сгорании выделяется 400 МДж/кг энергии. Для получения такого же количества энергии требуется 3,3 кг H_2 , который можно получить из ~ 30 кг Al. Цена Al на мировом рынке составляет приблизительно 3 USD за 1 кг. Таким образом, сопоставление цены 10 л бензина – 10...15 USD и цены 30 кг Al – 90 USD указывает на необходимость комплексного решения проблем ВЭ и реализации продуктов взаимодействия Al с H_2O как коммерческой продукции. Темпы роста цен на углеводородное сырье дают оптимистические прогнозы о переходе к ВЭ.

На схеме (рис. 2.19.5) приведен энергетический цикл на основе НП Al, показано, что при взаимодействии последнего с H_2O выделяется H_2 , тепло и образуются твердые продукты, которые могут быть использованы как функциональные материалы (рис. 2.19.2) или могут быть направлены на переработку в металлический Al с последующей переработкой в НП, замыкая энергетический цикл. Данная схема может стать основой для безотходной технологии газообразного H_2 . Для ее функционирования необходим внешний источник энергии, которым может служить АЭС, ГЭС, а также любой из нетрадиционных источников энергии.

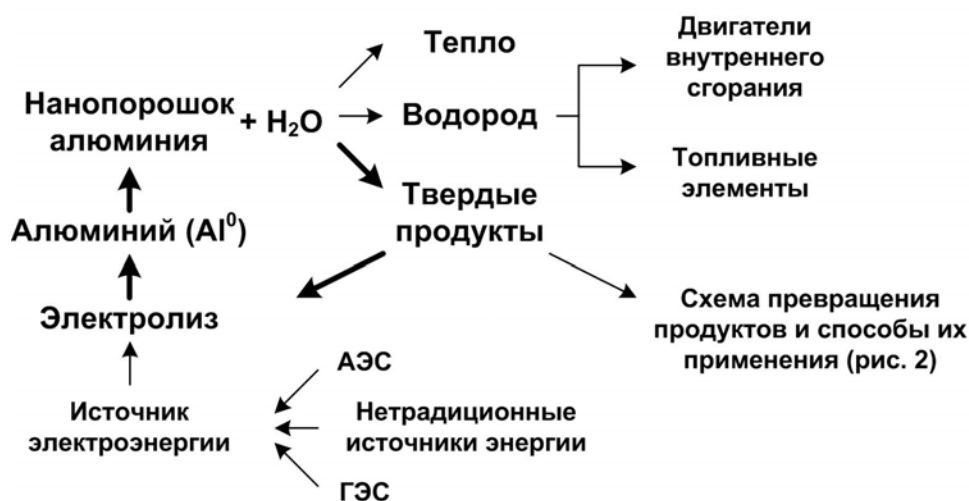


Рис. 2.19.5. Схема энергетического цикла: нанопорошок $Al + H_2O \rightarrow H_2 +$ + твердые продукты \rightarrow электролиз \rightarrow диспергирование $Al \rightarrow$ нанопорошок Al

Комплексное использование продуктов взаимодействия НП Al с H_2O , утилизация тепла и эффективное функционирование энергетического цикла на основе НП Al – это реальная технология газообразного H_2 для ВЭ совсем недалекого будущего. Применение НП Al дает неоспоримые преимущества: исчезает необходимость в хранении и транспортировании газообразного H_2 , что существенно повышает пожаро- и взрывобезопасность этого фрагмента ВЭ. При промышленном производстве НП Al, в том числе и для других направлений его применения, себестоимость его снизится в несколько раз. Уже в настоящее время целесообразно применение НП Al в мобильных малогабаритных источниках H_2 , например, для гибридных автомобильных двигателей, для использования в труднодоступных районах (тундра, пустыни, горные массивы). НП Al может быть основой ВЭ для поселений на Луне, а также – источником H_2 в топливных элементах для экспедиций, направляемых на Марс. Поэтому на повестке дня стоит проблема технического характера – разработка мобильных источников H_2 , совмещенных с топливными элементами, которые необходимы для выработки электрической энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коллоидная химия как наука сформировалась еще в 18 веке и, в основном, в виде коллоидной химии водных растворов. В последующие годы появилось понятие «коллоидная система», отражающая их специфику: наличие дисперсной фазы и дисперсионной среды, которые являются единым целым. В это же время была изучена природа двойного электрического слоя, его устойчивость и условия перезарядки коллоидных частиц. При освоении материалов, представленных в пособии, наряду с традиционными понятиями и известными данными, читатель приобретает знания о современных способах получения коллоидных систем.

Существенным вкладом в развитие коллоидных систем является изучение нанопорошков металлов – систем «твердое – газ» и «газ – твердое». По классификации Оствальда они относятся к дымам и аэрогелям. По этой же классификации частицы менее 10 нм относятся к кластерам, которые в данном пособии не рассматриваются.

Основным объектом, представленном в пособии, являются нанопорошки металлов, полученные с помощью электрического взрыва проводников в газообразном аргоне. Подробно описаны условия получения нанопорошков металлов, сплавов и интерметаллидов, их распределение по диаметру, устойчивость при нагревании в воздухе.

Установлено, что устойчивость нанопорошков металлов при нагревании зависит от состава, структуры защитной оксидной оболочки более, чем от природы металлической составляющей наночастиц.

Пособие позволяет изучить области применения нанопорошков: подробно изложено получение керамических порошков, содержащих нитриды: AlN, TiN, ZrN и др.

Вне сомнения перспективы применения нанопорошков алюминия в водородной энергетике: водород можно получать и расходовать в топливных элементах без его накопления под давлением.

В отличие от традиционных представлений о структуре двойного электрического слоя, в пособии представлены результаты о необратимом характере формирования двойного электрического слоя на наночастицах металлов.

Таким образом, изучение материалов, представленных в пособии, дает возможность более фундаментально подойти к проблеме коллоидных систем.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Что такое наночастицы?
2. Какими свойствами обладают нанопорошки?
3. В чем различие наноструктуры частицы металла и неметалла?
4. Дайте характеристику ΔG , ΔH , ΔS нанопорошка в сравнении с веществом в массивном состоянии.
5. Методы получения нанопорошков.
6. Какова природа саморазогрева нанопорошков металлов в процессах окисления?
7. В чем особенность состава продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе?
8. Перечислите четыре параметра химической активности нанопорошков металлов.
9. Что такое запасенная энергия?
10. В чем причина снижения температуры кипения водной суспензии нанопорошка алюминия?
11. Каковы перспективы применения нанопорошка алюминия в водородной энергетике?
12. Покажите, что продукты взаимодействия нанопорошка алюминия с водой являются тестом на температуру в зоне реакции.
13. Какие вещества можно получить в реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с водой?
14. В чем заключается химико-механический эффект, наблюдающийся при окислении нанопорошка алюминия?
15. Перечислите методы повышения выхода нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе.
16. Оцените положительные и отрицательные свойства нанопорошка алюминия для его применения в пиротехнике и водородной энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. – 463 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. – 512 с.
3. Зимон А.Д. Занимательная коллоидная химия. М.: Изд-во «Агар», 2002. – 169 с.
4. Акимов Ю. Аэрогель материал удивительный // ОИЯИ «Дубна». – 2003. – № 42 [Электронный ресурс]. – [http: // www.info.jinr.ru](http://www.info.jinr.ru)
5. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
6. 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.
7. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава. Дис. ...к.т.н. Томск, 2000. – 237 с.
8. Громов А.А. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
9. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М., Атомиздат, 1977. – 261 с.
10. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М., Атомиздат, 1977. – 261 с.
11. Ильин А.П. Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Структура свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 35–40.
12. Ильин А.П. и др. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 31–34.
13. Ильин А.П. и др. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков сплавов и интерметаллидов. // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 71–74.
14. Коршунов А.В., Ильин А.П. Влияние состояния оксидно-гидроксидной оболочки на реакционную способность наночастиц алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 11–15.
15. Ильин А.П. и др. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68–71.
16. Матренин С.В. и др. Активированное спекание вольфрама // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 83–87.

17. Толбанова Л.О., Моставщиков А.В., Ильин А.П. Структурные и химические превращения в нанопорошках меди при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 16–18.
18. Коршунов А.В., Ильин А.П. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 5–13.
19. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 77–80.
20. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Моставщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 19–24.
21. Астанкова А.П., Ильин А.П., Годымчук А.Ю. Влияние горячего водорода на процесс кипения воды // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 3. – С. 73–77.
22. Мутас И.Ю., Ильин А.П., Толбанова Л.О. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 89–92.
23. Жилинский В.В., Локенбах А.К., Лепинь Л.К. Взаимодействие ультрадисперсного алюминия с водой и водными растворами // Известия АН ЛатвССР. Сер. Химия. – 1986. – № 2. – С. 151–161.
24. Тихов С.Ф. и др. Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 682–700.
25. Коршунов А.В. и др. Микрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 5–10.
26. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 102–104.
27. Астанкова А.П., Ильин А.П., Годымчук А.Ю. Влияние горячего водорода на процесс кипения воды // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 3. – С. 73–77.

28. Ильин А.П. Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 4. – С. 10–14.
29. Назаренко О.Б. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников. Дис. ... д.т.н. Томск. 2006. – 289 с.
30. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 19 с.

Учебное издание

ИЛЬИН Александр Петрович
МИРОШНИЧЕНКО Юлия Юрьевна
РООТ Людмила Олеговна
КОРШУНОВ Андрей Владимирович

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ И НАНОПОРОШКОВ

Учебное пособие


Корректura С.В. Ульянова
Компьютерная верстка Д.В. Сотникова
Дизайн обложки Т.А. Фатеева

Подписано к печати 21.06.2013. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 11,63. Уч.-изд. л. 10,52.
Заказ 700-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru