

Параметры активности нано- и микропорошков железа и алюминия при окислении в воздухе после СВЧ облучения

© А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, П.Ю. Чумерин, Ю.Г. Юшков

Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: pasembellum@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 декабря 2017 г.)

Изучены облученные нанопорошок железа, микропорошки железа и алюминия СВЧ излучением с частотой 9.4 GHz и плотностью мощности 80 W/cm^2 , частота следования импульсов составила 400 Hz. Согласно результатам дифференциального термического анализа, воздействие СВЧ излучения привело к немонокотным изменениям термических свойств порошков Al и Fe. После облучения нанопорошка железа температура начала его окисления возрастала от 150.01 до 158.75°C , а для микронного — немонокотно изменялась в диапазоне от 150.00 до 275.38°C . Удельный тепловой эффект окисления нанопорошка Fe максимально увеличился на 17.3%, в то время как максимально достигнутое увеличение для микронного порошка Fe составило 13%. Для микронного порошка Al установлено повышение удельного теплового эффекта окисления максимально на 59.7%. При действии СВЧ излучения сформированы лавины электронов, которые восстанавливают ионы металлов в их оксидах. В то же время генерируемые потоки электронов при определенных дозах облучения окисляли восстановленные металлы, что и проявляется в виде немонокотного изменения свойств. Повышение удельного теплового эффекта связано с участием энергонасыщенных состояний металлов в процессах окисления.

DOI: 10.21883/JTF.2018.08.46318.2590

Введение

Наноразмерные и микронные порошки металлов находят все большее применение в различных технологиях. Сочетание таких факторов, как высокая площадь удельной поверхности, высокая (в сравнении с массивным состоянием) скорость и теплота окисления, позволяют использовать порошки в составе высокоэнергетических материалов [1], в порошковой металлургии, составах для спекания керамик, 3D-печати и т.д. [2]. Ранее было показано, что различные высокоэнергетические воздействия на наноматериалы изменяют их свойства [3,4]. В частности, известно, что воздействие электронных пучков приводит к восстановлению окисленного графита [5]. Известно, что воздействие потоков ускоренных электронов существенно меняет микроструктурные и термохимические свойства порошков металлов. Например, воздействие электронных пучков с энергией 4.0 MeV на нанопорошки железа привело к увеличению теплового эффекта окисления в 2.3 раза [6].

Электромагнитное излучение сверхвысокой частоты также находит все большее применение в различных технологиях, вследствие чего активно развивается исследование механизмов взаимодействия СВЧ излучения с веществом [7,8]. В настоящее время начинается активно развиваться направление модифицирования физико-химических свойств порошков металлов с помощью СВЧ излучения. В частности, ранее установлено, что воздействие СВЧ излучения на нанопорошок алюминия приводит к снижению температуры начала

окисления порошка, повышению удельного теплового эффекта окисления, а также к увеличению степени окисленности при нагревании в воздухе [9]. К сожалению, влияние СВЧ излучения на микронные порошки алюминия оставалось не изученным, несмотря на то, что микронные и наноразмерные порошки алюминия находят все большее применение [2]. Учитывая также широкое распространение порошков железа в промышленности, актуальным и неизученным остается воздействие СВЧ излучения на нано- и микронные порошки железа. Таким образом, целью настоящей работы являлось определение зависимости параметров термической активности микронных порошков алюминия, а также нано- и микропорошков железа от энергии СВЧ излучения.

Характеристики объектов исследования

В настоящей работе исследованы нанопорошок железа, полученный в условиях электрического взрыва проводника в среде аргона [2], а также микронный порошок железа марки R-10 [10] и микронный порошок алюминия марки ASD-10. Среднеповерхностный диаметр частиц микронного порошка алюминия составлял $3 \mu\text{m}$, площадь удельной поверхности $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Нанопорошок железа имел среднеповерхностный диаметр частиц 110 nm и площадь удельной поверхности $7.1 \text{ m}^2/\text{g}$, а микронный порошок — $4 \mu\text{m}$ и $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ соответственно. Все порошки были слабо агломерированными, содержание металлического железа составляло не менее 96 wt.% в нанопорошке и 98.5 wt.% в микронном порошке. Все

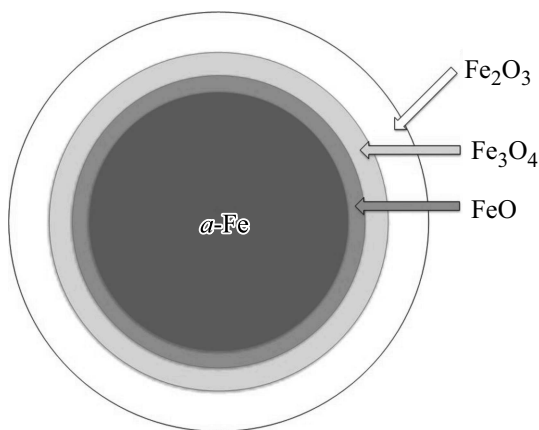


Рис. 1. Схема строения частицы порошка железа.

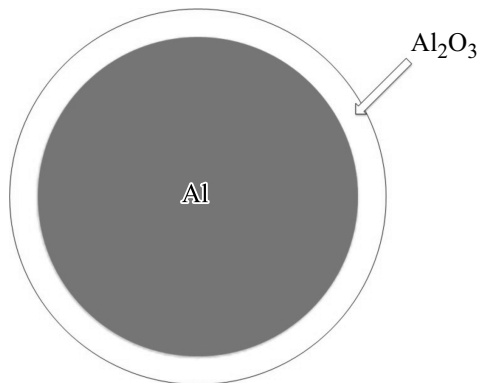


Рис. 2. Схема строения частицы порошка алюминия.

частицы и нано- и микронного порошков Al и Fe с поверхности покрыты оксидной оболочкой (рис. 1, 2).

Методики экспериментов

Облучение порошков алюминия и железа выполняли в безэховой камере с применением установки и методики, ранее описанной авторами в работе [9]. Упрощенная схема проведения экспериментов показана на рис. 3. Облучение проводили в атмосфере воздуха СВЧ излучением

с частотой 9,4 GHz и плотностью мощности 80 W/cm^2 , частота следования импульсов составляла 400 Hz.

Исследование влияния СВЧ излучения на порошки металлов проводили с помощью дифференциального термического анализа [11] с использованием термоанализатора SDT Q 600. Точность измерения температуры, согласно паспорту прибора, составляла 0.001°C , удельного теплового эффекта $\pm 1.8\%$. Результаты исследований приведены в табл. 1 (микронный порошок Al), 2 (нанопорошок Fe) и 3 (микронный порошок Fe). Детальное исследование закономерностей воздействия СВЧ излучения на изменение свойств нанопорошка алюминия авторами настоящей статьи было изучено ранее [9].

Экспериментальные результаты

Изменение параметров термической активности порошка ASD-10 после воздействия СВЧ излучения приведено в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, при облучении микронного порошка алюминия увеличиваются удельный тепловой эффект окисления порошка и степень окисленности. В проведенной серии экспериментов максимальное значение степени окисленности составляло 91.6 wt.% для образца 10 (табл. 1). Температура начала окисления изменялась немонотонно: для образца 8 зафиксировано ее максимальное увеличение до 529.28°C (на 6.8% по абсолютной термодинамической температурной шкале Кельвина) и уменьшение до 400.31°C (на 10.2%) для образца 6. Суммарный удельный тепловой эффект в проведенных экспериментах максимально увеличивался на 59.7% для образца 10. Таким образом, воздействие потоков импульсного высокоэнергетического СВЧ излучения на микронный порошок алюминия приводило к увеличению его теплового эффекта окисления, т.е. происходило активирование порошка. Согласно данным, полученным в предыдущей работе авторов [9, табл. образцы 0 и 1], для нанопорошка алюминия при действии СВЧ излучения также характерно увеличение удельного теплового эффекта окисления (максимально на $\sim 35.1\%$) и немонотонное изменение температуры начала окисления нанопорошка алюминия.

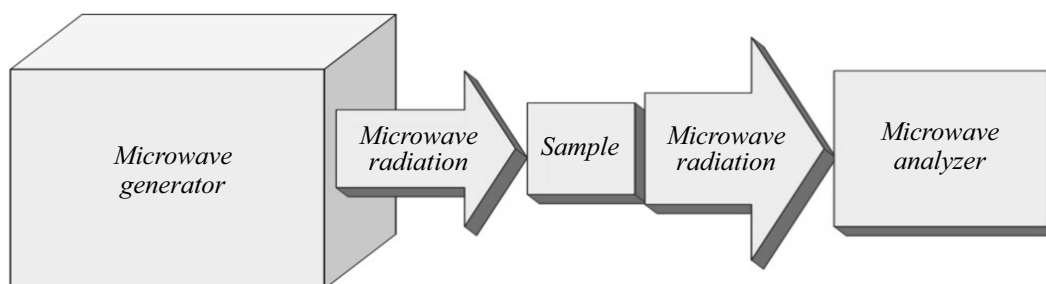


Рис. 3. Схема облучения образцов порошков.

Таблица 1. Параметры химической активности облученного порошка алюминия марки ASD-10

№	Время облучения, s	Энергия СВЧ облучения, J	Температура начала окисления, °C	Удельный тепловой эффект окисления, J/g	Степень окисленности, %
0	0	0	477.64	9500	67.9
1	4	7.2	466.77	12967	80.3
2	8	14.4	459.42	13996	80.9
3	12	21.6	487.98	14582	83.6
4	16	28.8	432.16	13068	79.5
5	20	36.0	492.34	13548	79.7
6	24	43.2	400.31	13118	77.8
7	28	50.4	476.26	15015	81.8
8	32	57.6	529.28	12540	75.9
9	36	64.8	439.31	14451	79.6
10	40	72.0	461.97	15178	91.6

Таблица 2. Параметры химической активности облученного СВЧ излучением электровзрывного нанопорошка железа

№	Время облучения, s	Энергия СВЧ облучения, J	Температура начала окисления, °C	Удельный тепловой эффект окисления, J/g	Степень окисленности, %
0	0	0	155.99	3635	40.9
1	4	7.2	152.04	3668	39.6
2	8	14.4	151.80	3388	37.7
3	12	21.6	150.32	3688	41.4
4	16	28.8	150.65	3350	37.3
5	20	36.0	150.01	3285	39.9
6	24	43.2	151.85	3081	33.3
7	28	50.4	156.47	3802	34.5
8	32	57.6	150.18	4264	42.0
9	36	64.8	158.75	3467	36.8
10	40	72.0	150.73	3538	39.7

Таблица 3. Параметры химической активности облученного микронного порошка железа марки R-10

№	Время облучения, s	Энергия СВЧ облучения, J	Температура начала окисления, °C	Удельный тепловой эффект окисления, J/g	Степень окисленности, %
0	0	0	204.88	6613	39.2
1	4	7.2	252.66	6562	38.1
2	8	14.4	275.38	6260	37.9
3	12	21.6	179.23	6138	34.5
4	16	28.8	159.74	6222	36.8
5	20	36.0	200.93	6390	39.9
6	24	43.2	150.02	6540	41.7
7	28	50.4	223.55	6126	34.3
8	32	57.6	248.21	7507	46.9
9	36	64.8	198.02	5870	35.6
10	40	72.0	150.00	7092	42.3

Термохимические параметры электровзрывного нанопорошка железа после воздействия СВЧ излучения приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2, с ростом дозы облучения значение температуры начала окисления после облучения изменялись в пределах от 150.01 до 158.75°C,

причем эти изменения носили колебательный характер. Величина удельного теплового эффекта изменялась от 3081 до 4264 J/g. Максимальное увеличение удельного теплового эффекта в сравнении с удельным тепловым эффектом окисления исходного нанопорошка железа составило 17.3%. В то же время значение удельного теплового эффекта облученного нанопорошка железа снижалось минимально на 15.2%.

В табл. 3 приведены параметры активности микронного порошка железа R-10 после СВЧ-воздействия.

Согласно данным табл. 3, каждый из параметров химической активности изменялся на значительную величину. Температура начала окисления после СВЧ воздействия максимально увеличивалась на 70.50°C, а уменьшалась максимально на 54.88°C. Удельный тепловой эффект окисления после действия СВЧ излучения изменялся в диапазоне от 5870 до 7507 J/g. Величина степени окисленности облученных порошков максимально различалась на 12.6%. Согласно данным термического анализа, процесс окисления нанопорошка железа протекал в две стадии (в табл. 1 представлен суммарный удельный тепловой эффект двух стадий), в то же время микронный порошок окислялся в одну стадию.

Согласно данным табл. 2, 3, после облучения порошков железа при монотонном увеличении введенной в образец дозы наблюдали колебания значений термодимических параметров активности. Подобные колебания ранее наблюдали после облучения монокристаллов галогенидов щелочных металлов электронными пучками [12]. В то же время такие ярко выраженные немонотонные изменения термодимических величин нехарактерны при облучении порошков железа электронными пучками при эквивалентных введенных в образцы дозах энергии [13].

Заключение

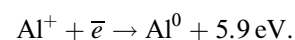
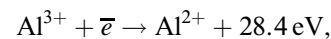
Известно, что воздействие СВЧ излучения [14,15], как и электронных пучков [16,17], на оксиды алюминия и железа в присутствии восстановителя приводит к восстановлению окисленных форм металлов в соответствующих оксидах. В случае микро- и нанопорошков алюминия и железа порошки представляют собой композит „металл–оксид“, покрытый слоем адсорбированной воды и кислорода. После диссоциации молекул воды и восстановления протонов в порошках присутствует некоторое количество водорода, который при воздействии СВЧ излучения способен ускорять восстановление Al и Fe из их оксидов.

Различие в закономерностях протекания процессов при нагревании после облучения, вероятно, связано с различным строением оксидных оболочек порошков алюминия и железа (рис. 1, 2). Алюминий является парамагнитным веществом, и, кроме того, частицы алюминия покрыты оксидным слоем (Al_2O_3), являющимся диамагнетиком [18] с диэлектрической проницаемостью 8, и

который не может существенно ослаблять влияние СВЧ излучения [19]. Порошки железа покрыты оксидным слоем, содержащим в своем составе магнетит (Fe_3O_4 , рис. 1), который в наноразмерном состоянии проявляет себя как суперпарамагнетик [20]. Таким образом, оксидная оболочка на поверхности железа не может оказывать существенного экранирующего действия, препятствующего проникновению СВЧ излучения к металлической составляющей наночастицы.

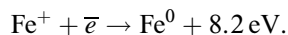
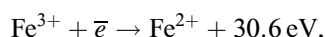
Наиболее вероятным представляется следующий механизм воздействия СВЧ излучения на металлическую составляющую микро- и наночастиц алюминия и железа. Электромагнитное излучение СВЧ, использованное в настоящей работе, имеет напряженность электрического поля до 30 kV/cm. Из-за малости размеров частиц и большой кривизны поверхности вблизи наночастиц напряженность поля может многократно усиливаться. Излучение, проникая внутрь микро- и наноразмерных частиц, вызывает ионизацию атомов алюминия (железа) и образование электронных лавин (внутренний фотоэффект). Образующиеся потоки электронов взаимодействуют с оксидной оболочкой на поверхности частиц. Это приводит к частичному восстановлению окисленных форм алюминия (железа) [21]. В результате такого восстановления возрастает удельный тепловой эффект окисления порошков из-за увеличения содержания металла в частице. С ростом дозы облучения происходит накопление восстановленных форм металла в оксидной оболочке и одновременно его ионизация и окисление. Следствием и проявлением этого процесса является колебание температуры начала окисления порошков при различных поглощенных дозах (табл. 1–3). Наиболее ярко эти эффекты (восстановление–окисление) выражены в порошках железа (табл. 2, 3) вследствие слоистого строения их оксидной оболочки (рис. 1).

Кроме того, при возникновении электронных лавин в структуре наночастиц при действии импульсного СВЧ излучения после окончания импульса воздействия электроны, теряя свою кинетическую энергию, вероятно, могут внутри кристаллической решетки металлов и оксидных оболочек наночастиц восстанавливать ионы и образовывать включения нейтральных атомов. Этот процесс для порошков алюминия описывается следующими схемами:



Таким образом, наиболее вероятной причиной увеличения удельного теплового эффекта окисления порошков алюминия является формирование энергонасыщенных состояний — образование кластеров Al^{3+} , Al^{2+} , Al^{+} в приповерхностном слое и нейтральных атомов Al^0 в оксидной оболочке наночастицы.

Для порошков железа процесс также описывается аналогичными схемами:



Причиной изменения удельного теплового эффекта окисления порошков железа также является восстановление ионов железа в структуре оксидной оболочки частицы. Разброс величины удельного теплового эффекта для порошков железа больше, чем для порошков алюминия из-за различной структуры оксидных слоев на поверхности частиц. Для порошков железа, имеющих несколько оксидных слоев с различными степенями окисления железа при действии излучения, возможно механическое разрушение оксидных слоев и быстрое окисление металлической составляющей порошка уже в процессе облучения. При нагревании удельный тепловой эффект окисления облученных порошков железа уменьшается в сравнении с необлученным порошком Fe (табл. 2, 3).

Вероятной причиной колебаний температуры начала окисления порошков алюминия и железа является частичное восстановление ионов металлов в оксидной оболочке частиц и образование субоксидов. Повышение содержания восстановленного металла в оксидной пленке снижает температуру начала окисления нанопорошка при нагревании в воздухе. В то же время в процессе облучения в атмосфере воздуха в присутствии кислорода металл в оболочке наночастицы вновь окисляется, а также протекают процессы рекристаллизации. Это приводит к увеличению температуры начала окисления.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания „Наука“, проект № 11.1928.2017/4.6, а также в рамках программы повышения конкурентоспособности российских вузов Минобрнауки РФ.

Список литературы

- [1] *Ellern H.* Military and Civilian Pyrotechnics. Chemical Publisher, 1968.
- [2] *Gromov A.A., Teipel U.* Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
- [3] *Андреевский Р.А.* // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1017–1032.
- [4] *Морохов И.Д., Петин В.П., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф.* // УФН. 1981. Т. 133. № 4. С. 653–691.
- [5] *Микушкин В.М., Крюков А.С.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 7. С. 1–9.
- [6] *Ильин А.П., Рот Л.О., Мостовицков А.В.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 140–142. [*Ilyin A.P., Root L.O., Mostovshchikov A.V.* // Technical Physics. 2012. Vol. 57. N 8. P. 1178–1180.]
- [7] *Sun J., Wang W., Yue Q.* // Materials. 2016. Vol. 9. P. 231.
- [8] *Диденко А.Н.* СВЧ-энергетика: Теория и практика. М.: Наука, 2003. 446 с.
- [9] *Мостовицков А.В., Ильин А.П., Чумерин П.Ю., Юшков Ю.Г., Ваулин В.А., Алексеев Б.А.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 7. С. 17–22. [*Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A.* // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. P. 344–346.]
- [10] *Сыркин В.Г.* Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200 с.
- [11] *Wendlandt W.W.* Thermal Methods of Analysis. N. Y.: John Wiley & Sons, 1974.
- [12] *Борисовский В.В., Воробьев А.А., Головчанский Е.М., Завадовская Е.К.* // Известия Томского политех. ин-та. 1977. Т. 247. С. 6–29.
- [13] *Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Egorov I.S., Ismailov D.V.* // Key Engineer. Mater. 2016. Vol. 712. P. 60–64.
- [14] *Brecelj F., Mozetic M.* // Vacuum. 1990. Vol. 40. N 1–2. P. 177–178.
- [15] *Standish N., Worner H.* // J. Microwave Power and Electromagnetic Energy. 1990. Vol. 25. N 3. P. 177–180.
- [16] *Bonevich J.E., Marks L.D.* Electron radiation damage of α -alumina. 1991. Ultramicroscopy. Vol. 35. P. 161–166.
- [17] *Smith D.J., McCartney M.R., Bursill L.A.* The electron-beam-induced reduction of metal oxide surfaces to metallic lower oxidation. 1987. Ultramicroscopy. Vol. 23. P. 299–304.
- [18] *Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В.* и др. // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2009. Т. 4. Вып. 1. С. 75–79.
- [19] Вакуумная СВЧ электроника: Сборник обзоров. Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2002. 160 с.
- [20] *Никифоров В.Н., Игнатенко А.Н., Ирхин В.Ю.* // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 10. С. 1336–1340.
- [21] *Гурвич Л.В.* и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.