## 08

# Влияние электромагнитного поля промышленной частоты на физико-химические свойства микро- и нанопорошков алюминия

© А.В. Мостовщиков,<sup>1–3</sup> Д.В. Тихонов,<sup>1</sup> Ю.С. Приходько<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия
<sup>2</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия
<sup>3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003 Томск, Россия e-mail: pasembellum@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2021 г. В окончательной редакции 3 мая 2021 г. Принято к публикации 4 мая 2021 г.

> Исследовано влияние электромагнитного поля промышленной частоты 50 Hz на изменение физикохимических свойств порошков алюминия различной дисперсности. Установлено, что вследствие воздействия поля увеличивается их сорбционная способность, что приводит к значительному изменению свойств порошков алюминия.

Ключевые слова: порошки алюминия, вихревые токи, токи Фуко, адсорбция, старение порошков.

DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51222.77-21

# Введение

Порошки алюминия различной дисперсности используются в аддитивных и порошковых технологиях изготовления конструкционных деталей машин и механизмов, катализаторов, добавок в пиротехнические составы и ракетные топлива и др. [1-11]. Реакционную способность повышают за счет увеличения дисперсности порошков, площади удельной поверхности [12] или введения активных добавок [13], которые иногда являются нежелательными примесями. Известно, что реакционная способность порошков алюминия повышается при воздействии электромагнитного СВЧ излучения [14], электронных пучков [15] и др. Экспериментально установлено, что при длительном хранении нанопорошков металлов в полиэтиленовой условно герметичной таре их реакционная способность также возрастает [16]. Таким образом, в многочисленных экспериментальных работах показано, что микро- и нанопорошки металлов являются восприимчивыми к внешним электромагнитным воздействиям. Вместе с тем не изучено влияние электромагнитных полей промышленной частоты на физико-химические свойства порошков алюминия, в то время как в процессе их производства, транспортировки, хранения они, безусловно, подвергаются воздействию таких полей. В то же время общеизвестно, что воздействие переменного электромагнитного поля на металл приводит к возникновению в металле вихревых токов Фуко. Учитывая, что порошки металлов (особенно нанопорошки) являются структурами с метастабильным состоянием защитной пассивирующей оболочки [17,18], возникновение таких токов в частицах

порошка должно приводить к заметному изменению их физико-химических свойств.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей изменения физико-химических свойств микро- и нанопорошков алюминия (МПА и НПА соответственно) после воздействия переменного магнитного поля частотой 50 Hz.

# Методики экспериментов и характеристики образцов

В настоящей работе использовали электровзрывной нанопорошок алюминия (НПА) марки Alex, среднеповерхностный диаметр частиц составлял 90 nm, площадь удельной поверхности ~ 14 m<sup>2</sup>/g. В качестве микронного порошка алюминия (МПА) использовали порошок марки ASD-6M, полученный методом распыления расплавленного алюминия. Среднеповерхностный диаметр частиц составлял 3.5  $\mu$ m, а площадь удельной поверхности ~ 0.6 m<sup>2</sup>/g. Все исследуемые порошки были слабо агломерированы, а их частицы покрыты с поверхности оксидной оболочкой. Содержание металлического алюминия составляло в микронном порошке ASD-6M — 93 wt.%, а в НПА — 90 wt.%.

Обработку образцов проводили с использованием установки, схема которой приведена на рис. 1. Для генерации электромагнитного поля использовали медную шину, в которой создавали ток силой 100, 300 и 600 А. Напряженность магнитного поля определяли с помощью измерителя напряженности поля промышленной частоты ПЗ-50 в точке на расстоянии 247 mm от поверхности шины, а затем по измеренным величинам проводили



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для обработки порошков магнитным полем промышленной частоты: 1 — заземленный корпус, 2 — автоматический выключатель, 3 — автотрансформатор, 4 — понижающий трансформатор, 5 — вольтметр, 6 — контрольная лампа, 7 — токоведущая шина, 8 — трансформатор тока, 9 — амперметр, 10 — пробирка, 11 — порошок, 12 — держатель.

расчет напряженности поля в середине образца, т.е. в точке, удаленной на 8 mm от поверхности шины по формуле

$$H_2=\frac{r_1}{r_2}H_1,$$

где  $r_1$  — расстояние от шины до точки 1 (247 mm), r<sub>2</sub> — расстояние от шины до центра образца (8 mm), *H*<sub>1</sub> — модуль напряженности магнитного поля, измеренный в точке на расстоянии 247 mm от поверхности шины. Выбор расстояния 247 mm обусловлен тем, что это минимальное расстояние антенны-преобразователя измерителя промышленной частоты ПЗ-50 от шины, при котором не происходило "зашкаливания" на максимальном диапазоне измерений; 8 mm — расстояние от шины до центра образца в пробирке, так как образцы засыпали на высоту 16 mm (от дна пробирки), и пробирки располагались вплотную и вертикально по отношению к шине, как это показано на рис. 1. Измеренные значения электрической составляющей поля на расстоянии 247 mm от поверхности шины и в непосредственной близости от шины не превышали значения 0.4 V/m. Порошок помещали в полиэтиленовую пробирку диаметром 10 mm, а затем обработку образца осуществляли в течение 20 min в открытой пробирке при свободном доступе воздуха.

Глубину проникновения переменного электромагнитного поля в образец (т.е. предельную глубину, на которой еще возможно индуцирование вихревых токов Фуко) рассчитывали по формуле [19]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \mu_0 \sigma}},$$

где f — частота колебаний магнитного поля проводника (50 Hz),  $\sigma$  — удельная электропроводность алюминиевого порошка (35.4 MS/m),  $\mu$  — относительная

магнитная проницаемость алюминия (~1),  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m). Глубина проникновения поля составляла не менее ~ 12 mm для массивного металлического образца. Учитывая, что порошок алюминия обладает высокой дисперсностью, а также то, что в порошке значительный объем насыпки составляют воздушные поры, в которых экранирования электромагнитного поля не происходит (скин-эффект не возникает), порошки алюминия в пробирке диаметром 10 mm в процессе облучения полностью подвергались воздействию поля.

Для количественного определения изменения физикохимических свойств порошков металлов применяли метод дифференциального термического анализа [20] с использованием термоанализатора Q600 SDT (TA Instruments, USA).

# Экспериментальные результаты и обсуждение

В таблице (колонки НПА) представлены результаты исследования физико-химических свойств нанопорошка алюминия после воздействия переменного электромагнитного поля.

Согласно данным таблицы, после воздействия электромагнитного поля с ростом напряженности магнитной составляющей поля происходило увеличение содержания сорбированных поверхностью частиц газов. Учитывая, что процесс обработки полем происходил при свободном доступе воздуха, а процесс десорбции газов продолжался при нагревании порошков до ~ 300°C, наиболее вероятным десорбируемым веществом являлась сорбированная и конституционно-связанная вода. Наиболее вероятным является следующее объяснение.

№ образца	Напряженность магнитного поля, kA/m	Доля десорбированных газов в % от начальной массы		Температура начала окисления, °С		Максимальная скорость окисления, mg/min		Удельный тепловой эффект окисления, kJ/g	
		НПА	МПА	НПА	МПА	НПА	МПА	НПА	МПА
1	_ 1 33	1.32	0.87 1.40	367.1 344.2	366.1 439.9	0.100	2.687	9.37 11.24	11.69 10.27
3	2.79	3.34	2.92	399.0	484.6	0.055	0.197	12.46	12.42
4	5.11	3.47	2.29	391.2	488.7	0.079	0.193	11.22	11.07

Физико-химические свойства НПА и (МПА) до и после обработки электромагнитным полем промышленной частоты



Рис. 2. Схема процесса сорбции на поверхности частицы после облучения.

При действии электромагнитного поля на частицы в них индуцируются вихревые токи, что приводит к изменению электрического потенциала на поверхности частиц. Это, в свою очередь, стимулирует процессы сорбции воды поверхностью частиц, покрытой оксидным слоем. На оксидной поверхности частиц облегчен процесс диссоциации воды, который протекает по схеме (1):

$$H_2 O \to H^+ + O H^-. \tag{1}$$

В дальнейшем протон, проникая в металлическую составляющую частицы, восстанавливается, захватывая электрон из металла (по схеме 2) и способен выйти из частицы, не нарушая ее зарядовой нейтральности:

$$\mathbf{H}^+ + e^- \to \mathbf{H}^0. \tag{2}$$

Схематически этот процесс показан на рис. 2. Таким образом, вследствие воздействия в металлическом ядре частицы индуцируется избыточный положительный заряд, который компенсируется отрицательным зарядом накапливающихся на поверхности частицы OH<sup>-</sup>-групп. Этот механизм коррелирует с ранее установленным подобным механизмом, протекающим при воздействии короткоимпульсного CBЧ излучения [14].

Температура начала окисления нанопорошка при этом (см. таблицу) не имела четко выраженной зависимости от внешнего воздействия: она снижалась для образца 2 на 22.9°С, а для образцов 3 и 4 увеличивалась на 31.9 и 24.1°С соответственно.

Скорость окисления образцов после воздействия в целом снижалась. Это коррелирует с данными об увеличении доли сорбированных поверхностью молекул воды — поверхность частиц порошка становится менее

Журнал технической физики, 2021, том 91, вып. 9

проницаема для окислителя и вследствие этого процесс окисления протекает медленнее.

При всех режимах воздействия электромагнитным полем наблюдается увеличение удельного теплового эффекта окисления. Наибольший его рост зафиксирован у образца 3 (на 32.9%), а у образцов 2 и 4 он составил 19.9 и 19.8% соответственно. Вероятной причиной роста величины удельного теплового эффекта окисления является увеличение теплоты реакции окисления вследствие того, что в ней участвует металлический порошок с индуцированным на нем избыточным положительным зарядом. То есть упрощенно это можно понимать, как реакцию окисления Al<sup>+</sup> + O<sub>2</sub>, а не обычную реакцию окисления Al<sup>0</sup> + O<sub>2</sub>. Участие в такой окислительновосстановительной реакции положительного иона алюминия вместо нейтрального атома снижает энергетический барьер реакции, что и приводит к заметному увеличению удельного теплового эффекта окисления, установленному как в настоящей работе, так и в предыдущих [14,15].

Аналогичным образом был исследован микронный порошок алюминия.

Согласно данным таблицы (колонки МПА), с ростом напряженности магнитного поля, так же как и в НПА, происходило увеличение количества десорбированных газов, что указывает на аналогичную физическую природу протекающих в микронном порошке процессов.

После обработки микронного порошка алюминия происходило увеличение температуры начала его окисления на 73.8–122.6°С. Удельный тепловой эффект окисления изменялся немонотонно: для образца 3 зафиксировано его максимальное увеличение на 6.24%, а для образцов 2 и 4 снижение на 12.16 и на 5.30% соответственно.

А.В. Мостовщиков, Д.В. Тихонов, Ю.С. Приходько

Это также является следствием воздействия вихревых токов, которое приводит к увеличению электрического потенциала поверхности частиц и к увеличению адсорбционной способности частиц порошка.

# Заключение

Переменное электромагнитное поле частотой 50 Hz, используемой в промышленности, влияет на порошки алюминия различной дисперсности (микро- и нанопорошки). Установлено, что в результате такого воздействия увеличивается адсорбционная способность поверхности порошков. Это приводит к протеканию целого ряда физико-химических процессов в порошке при действии на него поля: сорбции воды, ее диссоциации, процессам заряжения металлической составляющей частицы порошка и последующему увеличению ее реакционной способности. Наиболее вероятной физической природой этих процессов является инициирование вихревых токов Фуко в металлической составляющей микро- и наночастиц порошков алюминия.

Возможно, этот же механизм приводит к ранее обнаруженному увеличению реакционной способности порошков алюминия при длительном хранении в полиэтиленовой негерметичной таре [16] вследствие неизбежного воздействия различных внешних электромагнитных полей токов промышленной частоты. Таким образом, для улучшения сохранности свойств порошков алюминия различной дисперсности их целесообразно хранить в металлической таре, экранирующей от воздействия различных внешних электромагнитных полей, а также вдали от источников различных излучений.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-03-00160.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин. Порошковая металлургия и напыленные покрытия (Металлургия, М., 1987)
- [2] Ч. Сеттерфилд. Практический курс гетерогенного катализа (Мир, М., 1984)
- [3] Г.К. Боресков. Гетерогенный катализ (Наука, М., 1988)
- [4] Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь, под ред. Б.П. Жукова (Янус-К, М., 2000)
- [5] M.W. Beckstead. A Summary of Aluminum Combustion (Belgium, 27–31 May, 2002), and published in RTO-EN-023. P. 1–45.

- [6] W.H. Hunt. Inter. J. Powd. Metal., 36, 50 (2000).
- [7] F.V. Beaumont. J. Powd. Metal., 6, 41 (2000).
- [8] T.A. Khabas. Glass and Ceramics, 59, 404 (2002).
- [9] A.V. Korshunov. Russ. J. Phis. Chem., 85, 1202 (2011).
- [10] A.V. Korshunov, A.P. Il'In, N.I. Radishevskaya, T.P. Morozova. Russ. J. Phys. Chem. A, 84 (9), 1576 (2010).
- [11] H. Ellern. *Military and Civilian Pyrotechnics* (Chemical Publisher Company Inc., 1968), p. 464.
- [12] П. Барре. Кинетика гетерогенных процессов (Мир, М., 1976)
- [13] В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, М.А. Булатов, И.Н. Латош, И.А. Чупова, Л.А. Акашев. ФГВ, **34** (1), 45 (1998).
- [14] А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, П.Ю. Чумерин, Ю.Г. Юшков. ЖТФ, 88 (8), 1259 (2018). [A.V. Mostovshchikov, A.P. Il'in, P.Y. Chumerin, Y.G. Yushkov. Tech. Phys., 63 (8), 1223 (2018).]
- [15] A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.S. Egorov. Radiation Phys. Chem., 153, 156 (2018).
- [16] A. Ilyin, D. Tikhonov, A. Mostovshchikov. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 43 (8), 749 (2018).
- [17] К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. ч. 1, пер. с нем. (ИЛ, М., 1962), с. 128–151.
- [18] А.П. Ильин. Известия Томского политех. ун-та, 306 (1), 133 (2003).
- [19] А.Л. Дорофеев. Вихревые токи (Энергия, М., 1977)
- [20] W.W. Wendlandt. *Themal Methods of Analysis*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, NY, 1974) p. 524.