

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.332, 544.45
DOI: 10.17223/24135542/2/1

А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.С. Егоров, М.А. Захарова

Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

Изменение термохимических параметров нанопорошка алюминия после облучения потоком ускоренных электронов

Работа выполнена при частичной
финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05385).

Изучено влияние облучения потоком электронов на параметры окисления нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе. Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410 до 460°C и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 до 58,3%; ее зависимость от дозы облучения не установлена. Выделение тепловой энергии происходило в две стадии: на первой стадии (до ~660°C) наблюдался рост теплового эффекта; на второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения также наблюдался рост теплового эффекта. Максимальный тепловой эффект при облучении на 2 576 Дж/г превышает тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия; электронный пучок; запасенная энергия; спекающие добавки; нанопорошок; порошковые материалы.

Введение

При переводе металлов в нанодисперсное состояние наблюдается появление новых свойств нанопорошков, в том числе запасание нанопорошками энергии. При этом запасенная энергия связана с энергией поверхности наночастиц, а также энергия может запасаться в их структуре. Запасенная поверхностью энергия ограничена устойчивостью наночастиц: если диаметр частицы меньше 30 нм, то такие частицы невозможно стабилизировать в воздухе [1]. На основе экспериментальных результатов, например снижения толщины защитной пленки при уменьшении размеров частиц, сделано предположение о существовании двойного электрического слоя, обладающего псевдоемкостью [2].

Возрастающий интерес к порошкам и нанопорошкам алюминия [3] обусловлен их использованием в качестве спекающих добавок в порошковой

металлургии [4] и высокоэнергетических добавок в ракетные топлива и пиротехнические смеси. Кроме того, развитие и распространение технологий 3D печати требует создания порошковых материалов, способных спекаться при низких энергозатратах на разогрев и за короткий промежуток времени. Одним из возможных путей решения этой проблемы является облучение порошковых материалов высокоэнергетическими потоками электронов, что приводит к запасанию энергии в нанопорошке [5]. Ранее было установлено, что при облучении нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, W, Al наблюдалось увеличение теплового эффекта их окисления в воздухе, которое авторы связали с процессом накопления положительного заряда металлической части частицы внутри изолирующей оксидно-гидроксидной оболочки и релаксации зарядов при нагревании. Предположительно, в этих экспериментах при облучении электронами происходил разогрев нанопорошков, что влияло на величину теплового эффекта. В этих экспериментах температура нанопорошков при облучении не контролировалась. Поэтому для получения более корректных данных было необходимо облучить нанопорошок алюминия с контролем температуры.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей влияния облучения нанопорошка алюминия потоком ускоренных электронов на величину его запасенной энергии и другие параметры окисления.

Экспериментальная часть

Нанопорошок алюминия представлял собой совокупность сферических частиц, распределение которых близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм. В пассивированном малыми добавками воздуха [6] нанопорошке алюминия содержание металлического алюминия составляло 88 масс. %, содержание оксидов и гидрооксидов ~ 6 масс. %, общее содержание ад- и абсорбированных газов составляло ~ 6 масс. %. При этом содержание металлических примесей (железо, марганец, медь) не превышает 0,3 масс. %. Насыпная плотность исследуемого образца нанопорошка алюминия равна 0,2 г/см³. Пассивированный нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне, не пиррофорен, но при нагревании взаимодействует практически со всеми известными веществами [7–9]. На рис. 1, *a* представлена микрофотография нанопорошка алюминия, согласно которой нанопорошок алюминия представляет собой совокупность сферических частиц. При исследовании нанопорошка алюминия методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 7000, излучение Cu_{Kα}, база данных PDF4+) примеси других металлов не были обнаружены или их содержание составляло менее 1 масс. % (рис. 1, *б*).

Для облучения нанопорошка алюминия использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ, который генерировали с использованием импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, разработанного в Томском политехническом университете [10–12].

На рис. 2 представлена схема проведения эксперимента по облучению нанопорошка алюминия.

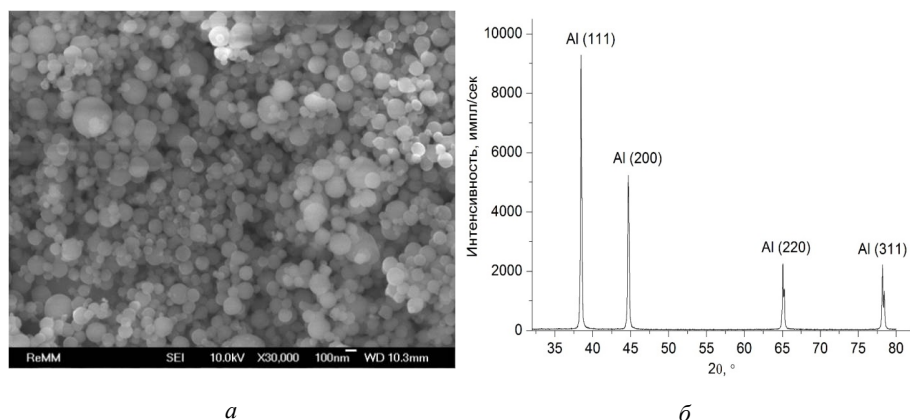


Рис. 1. Микрофотография (а) и фазовый анализ (б) исходного нанопорошка алюминия

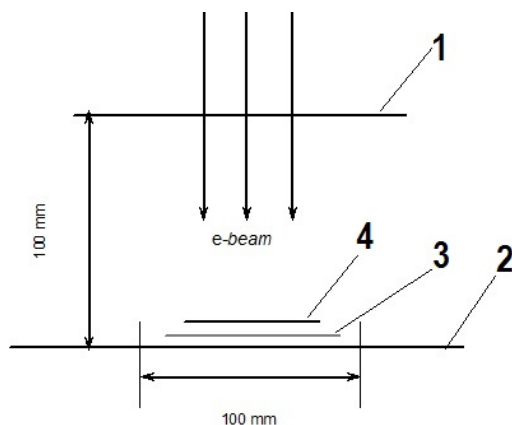


Рис. 2. Схема проведения эксперимента: 1 – выпускное окно ускорителя электронов; 2 – экспериментальный стол; 3 – дозиметрическая пленка; 4 – образец

Образец 4 располагали на экспериментальном столе 2 на расстоянии 100 мм от плоскости выпускного окна ускорителя 1. Для заданного расстояния с помощью дозиметрической пленки было установлено, что неоднородность распределения поглощенной дозы по сечению не превышает 5% для диаметра 100 мм по оси выпускного окна за 10 импульсов тока электронного пучка. Для проведения экспериментов нанопорошок алюминия (100 мг) помещали в конверт из алюминиевой фольги с линейными размерами 5×3 см и толщиной 10 мкм. Экспозиционную дозу регулировали количеством импульсов электронного пучка. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. Температуру поверхности образца контролировали с использованием тепловизора Fluke TiR10. При облучении образца его температура не превышала 40°C.

Используя результаты оценки поглощенной дозы, с помощью диагностического оборудования ускорителя была произведена оценка скорости набора поглощенной дозы в пробе порошка за 1 импульс электронного пучка. Длительность импульса мощности электронного пучка, инжектированного в атмосферу, составляла ~ 100 нс.

С помощью калориметрического способа установлено, что за 50 импульсов электронного пучка в образце выделяется $\sim 3,5$ Дж, что соответствует поглощенной дозе ~ 13 кГр. Учитывая соотношение массовых толщин конверта и помещенной в него пробы порошка, поглощенная доза в пробе составляла порядка 35% от поглощенной дозы образца. Таким образом, поглощенная нанопорошком алюминия доза после 50 импульсов составила $\sim 4,5$ кГр.

Величину запасенной энергии в нанопорошке алюминия определяли с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) [5] в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета (термоанализатор STD Q600) по изменению величины экзотермического эффекта при нагревании нанопорошка алюминия в воздухе.

Результаты экспериментов

Окисление нанопорошка алюминия в воздухе при нагревании протекало в несколько стадий с образованием оксида и нитрида алюминия в конечных продуктах [8, 13]. Окисление нанопорошка алюминия на первой стадии сопровождалось экзотермическим эффектом сгорания накопленного водорода на поверхности наночастицы [5]. В процессе выгорания водорода происходило накопление $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который с внутренней поверхности взаимодействовал с алюминием, образуя газообразный Al_2O , что приводило к росту скорости окисления и тепловыделения. Затем происходило расплавление алюминия внутри наночастиц, что сопровождалось эндоэффектом [14].

На рис. 3 представлены термограммы нанопорошка алюминия до и после облучения при поглощенной дозе 54,0 кГр. Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.

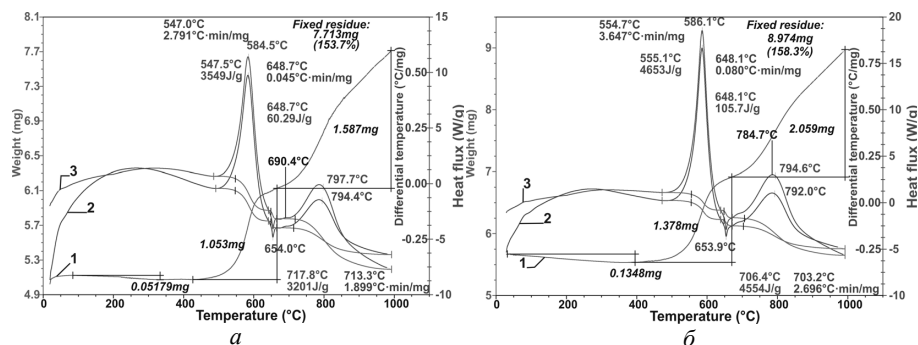


Рис. 3. Термограммы нанопорошка алюминия до (а) и после (б) облучения дозой 54,0 кГр

В таблице приведены данные ДТА по изменению тепловых эффектов образцов нанопорошка алюминия в зависимости от поглощенной дозы. Измерение эндоэффекта плавления алюминия показало (таблица), что с увеличением дозы облучения величина теплового эффекта в целом возрастает. Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе в целом возрастает с увеличением дозы облучения (таблица). Учитывая большую степень окисленности образца на 1,9% и меньший тепловой эффект, увеличение дозы облучения с 45,0 до 54,0 кГр не приводит к повышению запасенной энергии.

**Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия
при нагревании в воздухе**

№ п/п	Поглощенная доза, кГр	Тепловой эффект 1, Дж/г	Тепловой эффект 2, Дж/г	Эндоэффект, Дж/г	Степень окис- ленности, %	Температура начала окис- ления, °С
1	0	3 549	3 201	60,29	53,7	445
2	1,8	3 791	3 874	83,48	49,4	415
3	3,6	3 968	3 991	71,47	56,2	440
4	10,8	4 001	4 330	95,48	51,4	425
5	18,0	4 138	4 334	85,00	53,8	420
6	27,0	4 231	4 183	101,10	52,7	410
7	45,0	4 608	4 718	98,56	57,4	415
8	54,0	4 653	4 554	105,7	58,3	420

Примечание. Экзотермический эффект первой стадии окисления – тепловой эффект 1, экзотермический эффект второй стадии окисления – тепловой эффект 2, эндотермический эффект при плавлении – эндоэффект, прирост массы после двух стадий окисления – степень окисленности, температура начала окисления.

При поглощенной дозе 45,0 кГр тепловой эффект являлся максимальным (9 326 Дж/г). Дальнейшее увеличение поглощенной дозы привело к уменьшению теплового эффекта на 119 Дж/г.

Заключение

Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410 до 460°C и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 до 58,3%; ее зависимость от дозы облучения не установлена. Выделение тепловой энергии происходило в две стадии: на первой стадии (до ~660°C) наблюдался в целом рост теплового эффекта; на второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения также наблюдался рост теплового эффекта. Максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (поглощенная доза 45,0 кГр), на 2 576 Дж/г превышает тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия, что в 6 раз превышает стандартную теплоту плавления алюминия (400 Дж/г) [15].

Таким образом, облучение нанопорошка алюминия потоком ускоренных электронов с энергией до 360 кэВ приводит к увеличению запасенной

в нанопорошке энергии и может быть использовано для улучшения термохимических параметров нанопорошка алюминия.

Литература

1. *Korshunov A.V.* Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen // *Russ. J. Phys. Chem.* 2011. № 85. P. 1202–1210.
2. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности : пер. с нем. М. : ИЛ, 1962. Ч. 1. 416 с.
3. *Hunt W.H.* New directions in aluminum-based P/M materials for automotive applications // *Inter J. Powd. Metal.* 2000. № 36. P. 50–56.
4. *Beaumont F.V.* Aluminum P/M: Past, present and future // *Inter. J. Powd. Metal.* 2000. № 6. P. 41–44.
5. *Ильин А.П., Рюм Л.О., Мостовицков А.В.* Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // *Журнал технической физики.* 2012. Т. 82, вып. 8. С. 140–142.
6. *Gromov A.A., Teipel U.* Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2014.
7. *Лидоренко Н.С., Сидякин А.В.* О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках // *ДАН СССР.* 1972. Т. 202, № 3. С. 566–569.
8. *Ильин А.П., Мостовицков А.В., Тимченко Н.А.* Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // *Физика горения и взрыва.* 2013. Т. 49, № 3. С. 72–76.
9. *Gromov A.A., Chukhlomina L.N.* Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2014.
10. *Egorov I., Esipov V., Remnev G. [et al.]* A high-repetition rate pulsed electron accelerator // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* 2013. № 20. P. 1334–1339.
11. *Egorov I.S., Kaikanov M.I., Lukonin E.I. [et al.]* The Astra repetitive-pulse electron accelerator // *Instruments and Experimental Techniques.* 2013. № 56. P. 568–570.
12. *Egorov I.S., Esipov V.S., Lukonin E.I. [et al.]* A self-triggering system for a cold-cathode thyratron in a pulse voltage generator // *Instruments and Experimental Techniques.* 2014. № 58. P. 64–66.
13. *Ильин А.П., Мостовицков А.В., Рюм Л.О.* Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // *Письма в Журнал технической физики.* 2011. Т. 37, вып. 20. С. 49–53.
14. *Korshunov A.V., Il'in A.P., Radishevskaya N.I., Morozova T.P.* The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 84. P. 1576–1584.
15. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y. : Hemisphere Publishing Corp., 1989.

Авторский коллектив:

Егоров Иван Сергеевич, канд. техн. наук, младший научный сотрудник Лаборатории № 1 Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: genchem@mail.ru.

Ильин Александр Петрович, доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: genchem@mail.ru.

Мостовицков Андрей Владимирович, канд. техн. наук, инженер кафедры общей химии и химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: pasembellum@mail.ru.

Захарова Маргарита Анатольевна, магистрант кафедры общей физики Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: tibiboreth@gmail.com.

A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.S. Egorov, M.A. Zakharova

National Research Tomsk polytechnic university (Tomsk, Russia)

**The modification of thermochemical parameters
of aluminum nanopowder after irradiation
by accelerated electron beam**

In the course of conversion metals into nanodisperse state the emergence of new nanopowders properties was observed, including the energy storage by nanopowders. Herewith, the energy stored is related to nanoparticles surface energy, as well as the energy may be stored in their structure. The energy stored in a surface is limited by nanoparticle stability. If the particle diameter is less than 30 nm, it cannot be stabilized in the air. An assumption about the existence of double electric layer which has a pseudocapacity was made based on the results of experiment in which there was a protective film thickness reducing by particle size decreasing.

The interest in aluminum powders and nanopowders is growing due to their usage as sintering aids in the powder metallurgy, as high-energy additives in propellants and pyrotechnics mixtures. Furthermore, the development and spreading of 3D printing technologies requires the creation of powder materials capable of sintering at low heating energy and for a short period of time. One of possible solutions to this problem is to irradiate powder materials with high-flow of electrons, which leads to energy storage in nanopowder.

The aim of this work was to establish the accelerated electron beam irradiation effect patterns on the quantity of aluminum nanopowder stored energy and other oxidation parameters of the aluminum nanopowder.

It was found that the oxidation starts at the temperature in the range from 410 to 460°C and independent on the radiation dose. The degree of oxidation varied from 44.4 to 58.3% and its dependence on the radiation dose was not established. The heat energy release occurred in two stages: at the first stage (up to ~ 660° C) in general the increase of the thermal effect was observed. At the second oxidation stage of irradiated aluminum nanopowder the growth of the thermal effect also observed. The peak of heat effect achieved by irradiation (45.0 kGy absorbed dose) was 2576 J/g higher than the thermal effect for non-irradiated aluminum nanopowder. This quantity is 6 times greater than the standard aluminum melting heat (400 J/g).

Keywords: *aluminum nanopowder, electron beam, stored energy, sintering aids, nanopowder, powder materials.*

References

1. Korshunov, A.V. (2011) Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen. *Russian Journal Physical Chemistry*. 85. pp. 1202-1210. DOI: 10.1134/S0036024411070156
2. Hauffe, K. (1962) *Reaktsii v tverdykh telakh i na ikh poverkhnosti* [Reactions in and on solids]. Translated from German. Moscow: IL.
3. Hunt, W.H. (2000) New directions in aluminum-based P/M materials for automotive applications. *International Journal of Powdered Metal*. 36. pp. 50-56. DOI: 10.4271/2000-01-0333
4. Beaumont, F.V. (2000) Aluminum P/M: Past, present and future. *International Journal of Powdered Metal*. 6. pp. 41-44.

5. Il'in, A.P., Root, L.O. & Mostovshchikov, A.V. (2012) Povyshenie zapasennoy energii v nano-poroshkakh metallov [The rise of energy accumulated in metal nanopowders]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 82(8). p. 140-142.
6. Gromov, A.A. & Teipel, U. (2014) *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
7. Lidorenko, N.S. & Sidyakin, A.V. (1972) O vozmozhnosti vzniknoveniya teplovogo vzryva v tonkikh metallicheskih poroshkakh [About the possibility of thermal explosion in thin metal powders]. *DAN SSSR – The Proceedings of the USSR Academy of Sciences*. 202 (3). pp. 566-569.
8. Il'in, A.P., Mostovshchikov, A.V. & Timchenko, N.A. (2013) Izuchenie posledovatel'nosti fazoobrazovaniya pri gorenii pressovannogo nanoporoshka alyuminiya v vozdukh s primeneniem sinkhrotronnogo izlucheniya [Phase formation sequence in combustion of pressed aluminum nanopowder in air studied by synchrotron radiation]. *Fizika goreniya i vzryva*. 49(3). pp. 72-76.
9. Gromov, A.A. & Chukhlomina, L.N. (2014) *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
10. Egorov, I., Esipov, V., Remnev, G. et al. (2013) A high-repetition rate pulsed electron accelerator. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 20. pp. 1334-1339. DOI: 10.1109/TDEI.2013.6571453
11. Egorov, I.S., Kaikanov, M.I., Lukonin, E.I. et al. (2013) The Astra repetitive-pulse electron accelerator. *Instruments and Experimental Techniques*. 56. pp. 568-570. DOI: 10.1134/S0020441213050035
12. Egorov, I.S., Esipov, V.S., Lukonin, E.I. et al. (2014) A self-triggering system for a cold-cathode thyatron in a pulse voltage generator. *Instruments and Experimental Techniques*. 58. pp. 64-66. DOI: 10.1134/S0020441215010169
13. Il'in, A.P., Mostovshchikov, A.V. & Root, L.O. (2011) Growth of aluminum nitride single crystals under thermal explosion conditions. *Technical Physics Letters*. 37(10). pp. 965-966. DOI: 10.1134/S1063785011100208
14. Korshunov, A.V., Il'in, A.P., Radishevskaya, N.I. & Morozova, T.P. (2010) The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air. *Russian Journal of Physical Chemistry*. A. 84. pp. 576-1584. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024410090244>
15. Cox, J.D., Wagman, D.D. & Medvedev, V.A. (1989) *CODATA Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corp.

Information about authors:

Mostovshchikov Andrei V., Researcher, Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: pasembellum@mail.ru.

Ilyin Alexander P., Professor, Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: ilyin@tpu.ru.

Egorov Ivan S., Junior Researcher, Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: genchem@mail.ru.

Zakharova Margarita A., Master student, Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: tibiboreth@gmail.com.