

На правах рукописи



Коршунов Андрей Владимирович

**РАЗМЕРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Кемерово – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Российской академии наук Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Научный консультант:

Ильин Александр Петрович доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и неорганической химии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Официальные оппоненты:

Суровой Эдуард Павлович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Мокроусов Геннадий Михайлович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет

Новоженков Владимир Антонович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

Защита диссертации состоится «23» мая 2013 г. в _____ часов на заседании совета по защитах докторских и кандидатских диссертаций Д 212.088.03 при ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» по адресу: 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КемГУ.

Автореферат разослан «____» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.088.03,
доктор физико-математических наук



А.Г. Кречетов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Объемные наноструктурированные и нанодисперсные порошкообразные металлы используются при создании новых металлических и композиционных материалов. Уменьшение размеров структурных единиц металла (кристаллитов объемных поликристаллических материалов, частиц порошков) до субмикронного (менее 1 мкм) и наноразмерного (менее 100 нм) уровня позволяет достичь существенного изменения свойств (механических, магнитных, электрофизических, оптических, каталитических) металлов по сравнению с материалами в массивном крупнокристаллическом состоянии. Прогресс в развитии технологий получения наноматериалов и их практическом использовании обусловлен повышением эффективности за счет снижения материало- и энергоемкости в машиностроении (триботехника), энергетике (высокоэнергетические топлива), медицине (протезирование, имплантация), микро- и наноэлектронике и др.

Установление взаимосвязи между структурой металлов и их реакционной способностью является важной физико-химической проблемой, представляющей интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Вместе с тем, исследования в этой области находятся на этапе накопления экспериментальных данных и в настоящее время не позволяют однозначно определить причины влияния размерных и структурных факторов на закономерности протекания физико-химических процессов с участием металлических наноматериалов, прогнозировать устойчивость таких материалов к воздействию окисляющих сред. Влияние большой доли границ и поверхностей раздела, напряжений и дефектов структуры, значительной кривизны поверхности металлических частиц на протекание химических процессов систематически не изучено.

В связи с этим исследование закономерностей процессов окисления металлов с различной структурой и дисперсностью является актуальным, поскольку позволит установить степень влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность перспективных материалов и определить их устойчивость в условиях окружающей среды. Несомненный интерес представляют исследования процессов низкотемпературного окисления субмикронных и нанопорошков металлов, используемых в качестве компонентов твердых топлив и пиротехнических составов, при получении дисперсно-упрочняющих добавок, энергоаккумулирующих компонентов в водородной энергетике. В условиях увеличения объемов производства и расширения областей применения металлических наноматериалов становится необходимым развитие системы аттестации компактных наноструктурированных металлов и нанодисперсных металлических порошков.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы» (Госконтракт «Создание элементов инфраструктуры Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии в Сибирском федеральном округе», шифр 2008-3-3.1-026); ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (Госконтракт «Разработка технологии ионно-плазменной обработки припо-

верхностного слоя имплантируемых в предсердия зонтичных устройств», шифр 16.522.11.2019); госбюджетных проектов СО РАН № III.20.3.1, № III.20.2.2; под-держана грантами РФФИ № 06-08-00707-а, № 08-08-12077-офи.

Цель работы: установить общие закономерности и особенности влияния размерных и структурных факторов на протекание процессов окисления объемных наноструктурированных и нанодисперсных порошков неблагородных металлов и сплавов.

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. Получить металлы с поликристаллической мелкозернистой структурой методом интенсивной пластической деформации (Al, Fe, Ni, Cu, Ti, TiNi, Zr-1%Nb, Mo) и металлические порошки методом электрического взрыва проводников в инертной атмосфере (Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W) с размерами элементов зеренно-субзеренной структуры компактных металлов и частиц порошков в диапазоне 10 мкм–30 нм.
2. Определить структурные характеристики металлов (параметр элементарной ячейки, размеры областей когерентного рассеяния, микроискажения, средне-квадратичные статические смещения) и особенности состава и структуры оксидных слоев в зависимости от размеров элементов зеренно-субзеренной структуры и диаметра частиц.
3. Исследовать влияние процессов рекристаллизации, химических и фазовых пре-вращений при нагревании на закономерности процесса окисления металлов с различной структурой и дисперсностью в воздухе.
4. Установить зависимость кинетических параметров процесса окисления (эффе-ктивные константы скорости, энергии активации) порошкообразных и компак-тных металлов от размерных и структурных факторов при нагревании в воздухе.
5. Исследовать особенности фазового состава и морфологии продуктов окисления в зависимости от структуры металлов и определить их влияние на кинетику процесса окисления.
6. Установить зависимость кинетических параметров процессов окисления ком-пактных металлов в среде водных растворов кислот, щелочей и солей от осо-бенностей структуры образцов с использованием электрохимических методов.
7. Определить характер влияния структуры металлов и состояния их поверхност-ных слоев на вид и интенсивность коррозионного разрушения в растворах.
8. Исследовать влияние размерного фактора на электрохимические характери-стики оксидированных частиц металлов в составе гидрозолей.
9. Обосновать наиболее значимые характеристики реакционной способности ме-таллических наноматериалов и сформулировать рекомендации для разработки системы их аттестации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности протекания физико-химических процессов при нагревании метал-лических наноматериалов (компактных металлов с субмикроструктурной структурой, субмикронных и нанопорошков) в газообразной атмосфере и при взаимодействии с водными растворами по сравнению с массивными металлами определяются исходной степенью окисленности и проявляются в возрастании

влияния структурных и химических превращений с участием окисленной составляющей материала (поверхностные оксидные пленки, включения оксидных фаз в зернограничных областях, метастабильные фазы и твердые растворы кислорода в металле) на реакционную способность металла.

2. Влияние размерных и структурных факторов на кинетику и механизм окисления металлов в воздухе при переходе от массивного состояния к металлическим нанопорошкам проявляется в следующем: повышении степени локализации формирования реакционной поверхности; независимом характере роста зародышей фазы оксида; особенностях морфологии, состава и структуры слоя продуктов реакции, способствующих понижению его диффузионного сопротивления; возрастании числа стационарных макрокинетических режимов (диффузионный, кинетический, внешнедиффузионный), в которых может протекать процесс; понижении температуры интенсивного протекания процесса.
3. Изменение реакционной способности металлов по отношению к водным растворам при переходе от крупнозернистой к субмикрористаллической структуре и высокодисперсным порошкам определяется совокупным влиянием состава и структуры поверхностных слоев и объема материала и проявляется в следующем: увеличении скорости роста пассивирующих оксидных слоев и их толщины; увеличении скорости взаимодействия металла с раствором (при отсутствии пассивирующей функции оксидного слоя); возрастании вероятности коррозионного разрушения материала за счет развития реакционной поверхности вдоль границ зерен; увеличении вклада сорбционных равновесий на границе раздела «оксидная пленка/раствор»; изменении скорости протекания сопряженных окислительно-восстановительных процессов, связанных с выделением водорода и восстановлением кислорода.
4. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов с различной структурой и дисперсностью проявляются в определенных интервалах размеров структурных фрагментов; выход за пределы этих интервалов в направлении увеличения или уменьшения характерных размеров структурных единиц металла приводит к нивелированию размерных зависимостей и особенностей протекания процесса (кинетических констант, закономерностей развития реакционной поверхности, роста зародышей фазы продукта реакции, морфологии, состава и структуры слоя продукта).
5. Комплекс количественных критериев, позволяющих определить влияние размерных и структурных факторов на реакционную способность металлических наноматериалов в процессах окисления, включает температурные (температуры начала окисления, температурные интервалы полного окисления, температуры достижения максимальных значений скорости процесса), кинетические (максимальные значения скорости окисления, эффективные константы скорости и энергии активации процесса, отношение констант скорости при равных условиях протекания процесса) и структурно-фазовые (состав, толщина, морфология оксидных слоев, параметры термической устойчивости оксидов, локализация окисленной составляющей в материале) характеристики.

Научная новизна диссертационной работы состоит в установлении закономерностей влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность металлов в процессах окисления в воздухе и в водных растворах, заключающихся в следующем.

1. Увеличение доли границ и поверхностей раздела оксид/металл при переходе от массивного состояния к субмикроструктурным металлам и нанопорошкам обуславливает повышение влияния процессов превращения в оксидных слоях на протекание процесса окисления металла. При этом температуры интенсивного окисления металла приближаются к температурам дегидратации и рекристаллизации оксидов (аморфн. $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $t=450\text{--}550^\circ\text{C}$), фазовых переходов в них ($\alpha\text{-NiO} \rightarrow \beta\text{-NiO}$, $t=210\text{--}250^\circ\text{C}$), изменения их теплофизических характеристик (возрастание температурного коэффициента расширения, например для Fe_3O_4 при $t \approx 300^\circ\text{C}$), процессов с участием низкотемпературных метастабильных оксидных фаз (W_3O и $\text{MoO}_{2,76\text{--}2,89}$, $t=300\text{--}350^\circ\text{C}$), при которых происходит изменение диффузионных характеристик оксидных слоев вследствие изменения их структуры и сплошности (отслаивание, растрескивание).
2. Переход от компактных металлов к субмикронным и нанопорошкам сопровождается возрастанием степени локализации развития реакционной поверхности и независимого роста зародышей фазы оксида на поверхности окисляющихся частиц металла, что обуславливает формирование поверхностного слоя продукта реакции с низким диффузионным сопротивлением. Вследствие этого зависимости кинетических констант (k , E_a) процессов окисления от размера металлических частиц при увеличении дисперсности порошков выходят на насыщение в относительно широком интервале субмикронного диапазона.
3. Понижение сплошности оксидных слоев, формирующихся при окислении металлических частиц с большой величиной кривизны поверхности, приводит к уменьшению диффузионного сопротивления таких слоев и способствует изменению макрокинетического режима процесса окисления с диффузионного, характерного для массивных металлов, на кинетический или внешнедиффузионный.
4. Повышение доли границ в объемных металлах с субмикроструктурной структурой приводит к увеличению диффузионной проницаемости материала и обуславливает увеличение содержания кислорода в таких материалах в форме твердых растворов (Ti, Zr, TiNi) и фаз оксидов. При этом происходит изменение параметров фазовых переходов металлов с мелкозернистой структурой (понижение теплот плавления Al и Cu, повышение температуры полиморфного превращения $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$), их электрохимических и коррозионных характеристик (стационарные потенциалы, перенапряжение выделения водорода, скорость анодного окисления, потенциалы перепассивации и репассивации, вид коррозионных разрушений) по сравнению с массивными металлами.
5. Наночастицы благородных металлов, покрытые оксидной пленкой, относительно устойчивы к окислению в воздухе (при $t < 25^\circ\text{C}$) при минимальных размерах 30–50 нм; при средней толщине оксидного слоя 3–10 нм, сопоставимой с толщиной естественных оксидных слоев на поверхности массивных металлов,

доля оксида в частицах этого размерного диапазона достигает 50–70 мас.%, что обуславливает существенное возрастание влияния физико-химических процессов в оксидных слоях, протекающих при нагревании и в среде водных растворов, на реакционную способность металлических нанопорошков.

Практическая значимость работы заключается в использовании результатов исследования реакционной способности металлов с различной структурой и дисперсностью для развития системы аттестации металлических наноматериалов.

1. Разработано 4 Государственных стандартных образца для аттестации нанопорошков металлов, утвержденных Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии: ГСО № 9458-2009 «Тепловой эффект окисления нанопорошков металлов», ГСО № 9459-2009 «Степень окисленности нанопорошков металлов», ГСО № 9460-2009 «Температура начала окисления нанопорошков металлов», ГСО № 9461-2009 «Относительное содержание размерных фракций нанопорошка алюминия в диапазоне 50–500 нм».
2. Разработана и зарегистрирована в Ростехнадзоре методика определения термических характеристик нанопорошков металлов МИ 109-2011 «Методика измерения теплового потока при горении нанопорошков металлов».
3. Результаты исследования реакционной способности высокодисперсных порошков металлов использованы при разработке способов анализа наноматериалов, синтеза на их основе ряда соединений и защищены 6 патентами РФ.
4. Результаты диссертационной работы внедрены в качестве инструкций, технических условий и маршрутных карт на ряде предприятий (ООО «НаноКОР», г. Екатеринбург; ФНПЦ «Алтай», г. Бийск; СНИИМ, г. Новосибирск; ООО «Композиционные и наноматериалы», г. Кемерово; Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев).
5. Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе Томского политехнического университета при прочтении курса лекций по магистерской программе «Методы получения наноматериалов, их структура и свойства», избранных глав курса «Неорганическая химия».

Достоверность результатов исследования, выносимых на защиту научных положений и выводов определяется применением поверенного оборудования, использованием эталонных образцов, проведением параллельных измерений и статистической обработкой полученных данных, использованием независимых методов исследования, согласованностью экспериментальных и расчетных данных, использованием моделирования экспериментальных зависимостей при обработке результатов, их сопоставлением с литературными данными. При исследовании состава, размеров и параметров структуры, характеристик поверхностных слоев компактных и порошкообразных металлов использован комплекс физических и физико-химических методов (растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгено- и электронография, Оже-спектметрия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская флуоресценция, ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция аргона, динамическое рассеяние света). Фазовые переходы и химические процессы при

нагревании исследованы при помощи комплекса методов термического анализа ТГА–ДТА–ДСК в сочетании с масс-спектрометрией в атмосфере воздуха, азота и аргона (газы особой чистоты), микроскопическими, спектральными и дифракционными методами. Реакционная способность металлов в водных растворах изучена с использованием постоянно- и переменноточковых электрохимических методов, гравиметрии, газовой вольтометрии.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, задач и программы исследования, обработке и интерпретации экспериментальных и расчетных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором, под его руководством или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе: 4th International Conference on Inorganic Materials (Antwerp, Belgium, 2004); 6th International Conference “Solid State Chemistry” (Prague, 2004); 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology (KORUS–2004) (Tomsk, 2004); Conference «European Nano Systems–2005 (ENS 2005)» (Paris, France, 2005); VII, VIII Всероссийских конференциях «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Москва, 2005; Белгород, 2008); Научно-технических конференциях с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (IV, V Ставеровские чтения)» (Красноярск, 2006, 2009); II, III Всероссийских конференциях по наноматериалам «НАНО–2007», «НАНО–2009» (Новосибирск, 2007; Екатеринбург, 2009); Russian-French Seminar on Nanomaterials (Bourges, France, 2007); II Международной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, 2007); II Russian-French Seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL–2008)» (Tomsk, 2008); VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Tomsk, 2008); I, II Международных научных конференциях «Наноструктурные материалы–2008, 2010: Беларусь–Россия–Украина» (Минск, 2008; Киев, 2010); International Seminar «Applied Particle Technology» (Tomsk, 2008); International Electrochemical Symposium «Modern Electroanalytical Methods–2009» devoted to 50th Anniversary of Nobel Prize for Polarography (Prague, Czech Republic, 2009); VI Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (Барнаул, 2009); I Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009); IV, V Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2009, 2010); II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2010); 6th International Forum on Strategic Technology IFOST–2011 (Harbin, China, 2011) и др.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 83 печатных работах в научных журналах, сборниках и трудах конференций, из них 33 статьи в рецензируемых журналах (в том числе 26 из списка ВАК), 6 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, основных выводов и списка литературы из 388 наименований. Работа изложена на 394 страницах машинописного текста, содержит 57 таблиц и 151 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проанализированы литературные данные по влиянию размерных и структурных факторов на реакционную способность металлов при протекании процессов окисления в системах металл/газ и металл/раствор. Рассмотрено влияние особенностей структуры объемных поликристаллических металлов (размеры элементов зеренно-субзеренной структуры, преобладающие дефекты), дисперсности и структурных характеристик частиц субмикронных и нанопорошков металлов на физико-химические закономерности процессов. Отмечены особенности механизма окисления металлов. Обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена получению объемных поликристаллических металлов и металлических порошков с размерами структурных фрагментов (зерен компактных металлов, частиц порошков), охватывающими микронный (более 1 мкм), субмикронный (0,1–1 мкм) и наноразмерный (менее 100 нм) диапазон (рис. 1). Приведены результаты изучения состава и структуры объектов исследования.

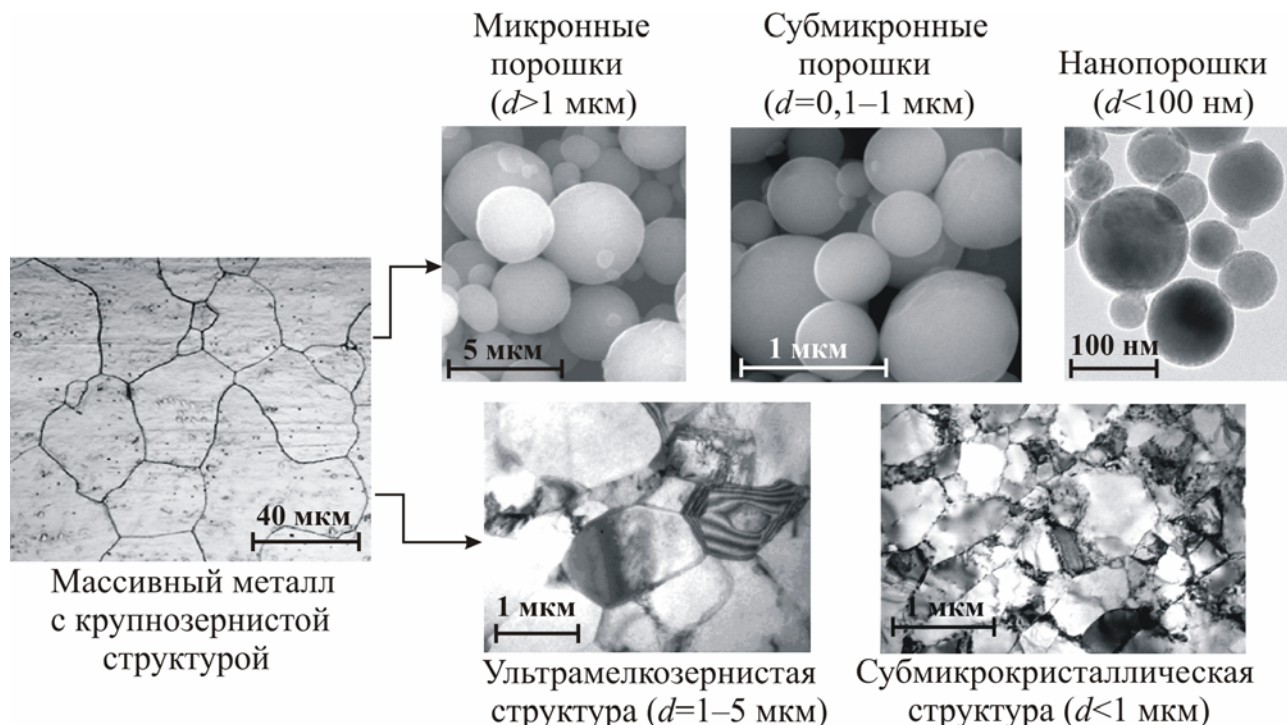


Рисунок 1 – Морфология и размеры структурных единиц металлов-объектов исследования

Объектами исследования являлись металлы и сплавы Al, Fe, Ni, Cu, Ti, TiNi, Zr-1%Nb, Mo, W в виде компактных образцов с поликристаллической мелкозерни-

стой структурой и высокодисперсных порошков. Исходным материалом для получения образцов с различной структурой и дисперсностью служили чистые и технически чистые компактные поликристаллические металлы с крупнозернистой (КЗ) структурой, из которых были получены образцы Al, Fe, Ni, Cu, Ti, Zr-1%Nb, Mo с ультрамелкозернистой (УМЗ) и субмикроструктурной (СМК) структурой в условиях интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование, кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка), а также субмикронные и нанопорошки Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с использованием электрического взрыва проводников.

Формирование ультрамелкозернистой и субмикроструктурной структуры в объемных металлах и сплавах Al, Fe, Ni, Cu, Ti, Zr-1%Nb, Mo (УМЗ, размер зерен $d=1-5$ мкм; СМК, $d<1$ мкм, рис. 1) проведено в условиях интенсивной пластической деформации с использованием следующих режимов: *всестороннее прессование со сменой оси деформации* – Ti (ступенчатое понижение температуры в интервале 800–350°C, дополнительная холодная прокатка в ручьевых валках и промежуточные отжиги при 350–550°C), Zr-1%Nb (три цикла прессования при 25°C с промежуточными отжигами при 550°C); *кручение под высоким давлением* – Cu ($P=5$ ГПа, $t=25^\circ\text{C}$), Mo ($P=6$ ГПа, начальная $t=400^\circ\text{C}$); *равноканальное угловое прессование* с углом поворота образца 90° (маршрут В_С) – Al, Ni ($t=25^\circ\text{C}$), Ti ($t=450-350^\circ\text{C}$); *холодная прокатка* в ручьевых валках – Fe «Армко» ($t=25^\circ\text{C}$). Модифицирование структуры и состава тонких поверхностных слоев сплава TiNi с КЗ структурой проведено с использованием ионно-лучевой (флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) обработки в вакууме (имплантация ионами кремния).

Частицы металлов в составе микронных, субмикронных и нанопорошков Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W (микронные порошки МП, $d=1-10$ мкм; субмикронные порошки СП, $d<1$ мкм; нанопорошки НП, $d<100$ нм, рис. 1) получены в условиях *электрического взрыва проводников (ЭВП)* в атмосфере Ar при давлении газа 0,15–0,5 МПа (напряжение $U_0=18-30$ кВ, плотность тока $I=10^7-10^8$ А/см², диаметр проводников 0,3–0,5 мм). Для предотвращения самопроизвольного спекания и окисления порошки хранили в среде гексана, а также подвергали пассивированию путем контролируемого формирования оксидных пленок на поверхности частиц в смесях Ar–воздух при парциальных давлениях кислорода 0,01–0,05 МПа. Полидисперсные образцы фракционировали путем седиментационного разделения в органических средах с различной вязкостью (ацетон, пропанол). При исследовании структуры и свойств порошков в качестве контрольных образцов использовали исходные КЗ металлы и грубодисперсные промышленные порошки.

Определение химического и фазового состава, параметров структуры исследуемых объектов было проведено при помощи комплекса спектральных, дифракционных, электронно-микроскопических и термических методов.

Основными кристаллическими фазами УМЗ и СМК металлов, а также высокодисперсных порошков независимо от степени неравновесности условий формирования их структуры являются термодинамически устойчивые кристаллические модификации металлов, свойственные массивному состоянию (рис. 2). **Закономерности изменения структурных и субструктурных характеристик метал-**

лов при переходе от массивного крупнозернистого состояния к УМЗ и СМК структуре в результате уменьшения размеров зерен заключаются в уменьшении размеров областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$ – бездефектные участки решетки) до 60–90 нм, увеличении микронапряжений $\Delta d/d$ и среднеквадратичных статических смещений u в 2–4 раза (табл. 1). Увеличение степени разупорядочения структуры мелкозернистых металлов обусловлено возрастанием доли границ, а также увеличением концентрации протяженных дефектов в объеме зерен (плотность дислокаций до 10^{13} – 10^{14} м⁻²).

Таблица 1 – Характеристики структуры объемных образцов металлов, сформированной в условиях интенсивной пластической деформации

Металл	Структура (интервал d , мкм)	$d_{\text{ср}}$, мкм	a , Å (a/c)	$D_{\text{ОКР}}$, нм	$\Delta d/d$, %	$u \cdot 10^2$, нм
Al (99,99 %)	УМЗ-1 (0,5–4)	2,1	4,0508	75	0,07	6,4
	УМЗ-2 (0,5–2)	1,8	1,0495	60	0,06	6,0
Fe «Армко»	СМК (0,2–0,4)	0,18	2,8670	75	0,10	5,2
Ni (НО)	СМК (0,2–0,7)	0,27	3,5245	80	0,12	4,3
Cu (МО)	СМК (0,2–0,5)	0,25	3,6155	60	0,15	5,8
Ti (BT1-0)	СМК-1 (0,1–1,8)	0,46	2,9495/4,6556	90	0,10	4,0
	СМК-2 (0,1–0,4)	0,11	2,9498/4,6851	85	0,14	4,5
Zr-1%Nb	СМК-1 (0,1–0,6)	0,6	3,2293/5,1465	80	0,15	5,5
	СМК-2 (0,1–0,3)	0,15	3,2300/5,1463	65	0,17	5,8
Mo	СМК (0,2–0,6)	0,45	3,1470	60	0,15	4,7

Обозначения: $d_{\text{ср}}$ – среднечисловой размер элементов зеренно-субзеренной структуры; a , c – параметры решетки; $D_{\text{ОКР}}$ – размеры областей когерентного рассеяния; $\Delta d/d$ – микроискажения; u – среднеквадратичные статические смещения.

Для структуры частиц высокодисперсных металлических порошков в широком диапазоне диаметра $d \approx 0,03$ –5 мкм характерны близкие значения $D_{\text{ОКР}}$, $\Delta d/d$ и u , не проявляющие явной зависимости от размеров частиц (табл. 2).

Таблица 2 – Параметры структуры образцов Al

Параметр структуры	АСД-1 (5–90 мкм)	АСД-6 (1–7 мкм)	УМЗ-1 (0,5–4 мкм)	МП (1–4 мкм)	СП (0,05–1,1 мкм)	НП (0,05–0,2 мкм)
$d_{\text{ср}}$, мкм	45	3,5	2,1	3,0	0,15	0,08
a , Å	4,0480	4,0486	4,0508	4,0495	4,0490	4,0490
Δa , %	0,03	0,02	0,03	0,002	0,01	0,01
$D_{\text{ОКР}}$, нм (числ./объемн.)	50/95	40/75	45/75	25/49	27/48	23/49
$\Delta d/d$, %	0,03	0,02	0,07	0,07	0,05	0,06
$u \cdot 10^2$, нм	3,7	2,1	6,4	2,6	2,0	2,3

Примечание: АСД-1 и АСД-6 – промышленные порошки.

В соответствии с результатами анализа профилей дифракционных отражений и данными ПЭМ увеличение дисперсности порошков при переходе от частиц микронного диапазона к наночастицам сопровождается изменением преобладающего

типа дефектов: для микронных частиц характерны смещения атомных плоскостей, для субмикронных – двойники (табл. 2, рис. 2).

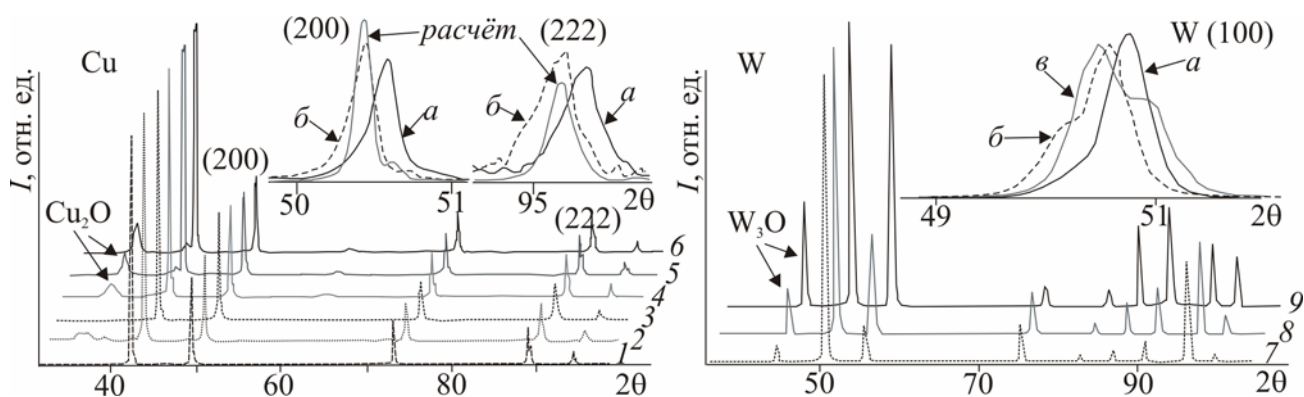


Рисунок 2 – Рентгенодифрактограммы образцов Cu и W с различной структурой и дисперсностью: 1) ПМС (10–45 мкм), 2) МП (2–4 мкм), 3) СМК (0,25 мкм), 4) СП (0,2–2 мкм), 5) СП (0,7–1 мкм), 6) СП (0,07–0,45 мкм), 7) МП (1–4 мкм), 8) СП (0,03–0,5 мкм), 9) СП после прокаливания при 300°C (параметры структуры указаны на рис.; на врезках – профили дифракционных отражений для фракций: *a* – микронной, *b* – субмикронной, *в* – субмикронной фракции W после прокаливания в воздухе при 200°C, $\tau=1$ ч)

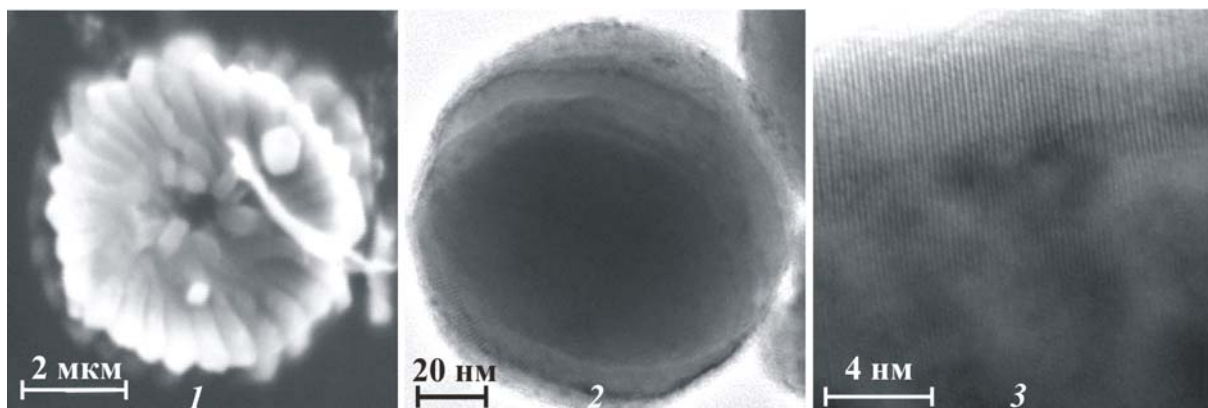


Рисунок 3 – Микрофотографии частиц металлов, полученных в условиях электрического взрыва проводников: 1) Mo (скол), 2) Ni, 3) Fe

Меньшая степень дефектности структуры частиц СП и НП, по сравнению с пластически деформированными металлами (табл. 1, 2), обусловлена их формированием через жидкую фазу в условиях ЭВП. Макродефекты структуры в виде усадочных полостей в объеме частиц микронных размеров, а также трещины и борозды на поверхности субмикронных частиц (рис. 3) образуются вследствие несоответствия объемов исходной жидкой и конечной кристаллической фаз при кристаллизации в условиях высоких скоростей охлаждения (до 10^6 К/с) продуктов ЭВП. Явной зависимости параметра решетки *a* от размеров структурных фрагментов исследованных металлов не наблюдается, величины *a* совпадают со стандартными в пределах погрешности измерений (табл. 1, 2).

Особенностью состава компактных металлов с СМК структурой и субмикронных порошков, по сравнению с исходными КЗ металлами, является повышенное содержания кислорода в виде твердых растворов в металле (характерны для Ti и Zr) и оксидных фаз (до 1–2 мас.% в объемных образцах и до 50% в соста-

ве наночастиц с $d < 100$ нм). Формирование твердых растворов внедрения в СМК Тi идентифицировано по совокупности данных Оже-спектрометрии, РФА по смещению максимумов отражений (100), (002) и (101) в направлении малых углов 2θ (до 0,03%), а также данных термоанализа по возрастанию температуры фазового перехода α -Тi $\rightarrow\beta$ -Тi (рис. 4). Применение промежуточных отжигов СМК Тi и Zr с целью формирования однородной структуры и уменьшения напряжений способствует распределению растворенного кислорода в объеме зёрен, стабилизации α -фазы и увеличению прочностных характеристик этих металлов.

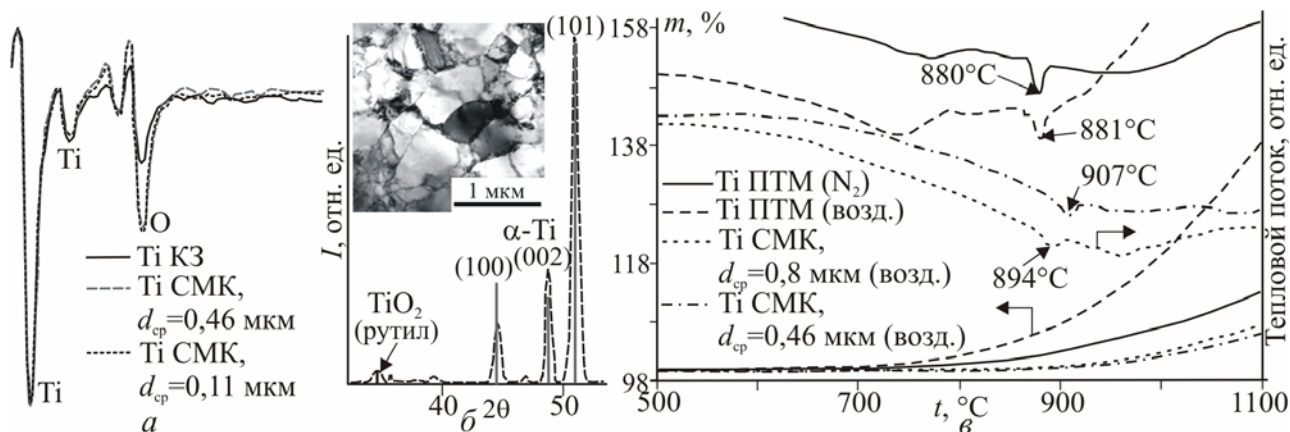


Рисунок 4 – Оже-спектры (глубина стравливания 200 нм) (а), фрагмент рентгенодифрактограммы (б) и ТГ- и ДТА-зависимости (в) для образцов Тi с различной структурой и дисперсностью (обозначения приведены на рис.; ПТМ – промышленный порошок; на врезке – микрофотография тонкой фольги СМК Тi)

Фазы оксидов в составе исследованных металлов образуются в виде поверхностных оксидных пленок, а также локализуются в виде включений в зернограничных областях (рис. 2, 4). Для образцов Сu с СМК структурой и высокодисперсных порошков повышенная степень окисленности проявляется в понижении температуры плавления на ≈ 20 градусов по сравнению с массивным металлом за счет формирования эвтектики Сu–Сu₂O (рис. 5).

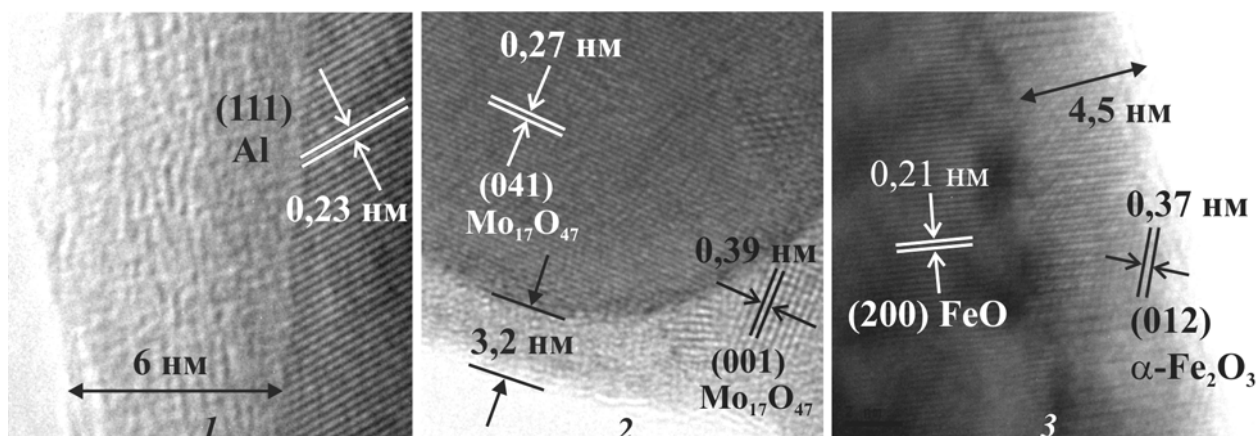


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности частиц: 1) Al; 2) Mo; 3) Fe

При пассивировании частиц СП и НП металлов при низких парциальных давлениях кислорода на их поверхности формируются защитные оксидные пленки толщиной 3–10 нм, предотвращающие дальнейшее окисление частиц металлов и их спекание. Рентгеноаморфные оксидные плёнки на поверхности частиц Al ха-

рактируются присутствием участков с упорядоченной слоистой структурой гидроксидов $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (байерит) и $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) (рис. 5). Кристаллические поверхностные оксидные пленки частиц Cu, Fe, Mo, W являются многофазными, их состав изменяется по толщине от границы с поверхностью металла в направлении границы раздела оксид/газ в соответствии с возрастанием содержания кислорода в оксидах ($\text{Cu}_2\text{O}\text{-CuO}$; $\text{FeO}\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Особенностью субмикронных частиц W и Mo является присутствие в оксидных слоях метастабильных фаз (W_3O – в ранних работах по наночастицам и кластерам W зачастую рассматривался как $\beta\text{-W}$; нестехиометрические оксиды состава $\text{MoO}_{2,76-2,89}$) (рис. 5).

По результатам исследования состава частиц субмикронных и нанопорошков металлов с продолжительностью хранения до 10 лет (условно герметичная упаковка, атмосфера воздуха, $t=18\text{-}25^\circ\text{C}$) установлен **минимальный критический диаметр частиц металлов** (30–50 нм), ниже которого частицы подвергаются полному окислению в момент контакта с кислородсодержащей атмосферой без достижения предельной толщины оксидной оболочки (рис. 6). Доля оксида в таких частицах достигает 50–70 мас.%, при этом величины отношения масс $m_{\text{окс}}/m_{\text{Me}}$ и кривизны поверхности раздела металл/оксид составляют порядка 30–40 и $\approx 80\text{ нм}^{-1}$, соответственно (рис. 6). Размерные зависимости содержания металлической и окисленной составляющих в СП и НП подтверждены результатами термоанализа (рис. 6). Наибольшей устойчивостью по отношению к окислению при хранении обладают НП Al и Ni, наименьшей – СП и НП Cu и W.

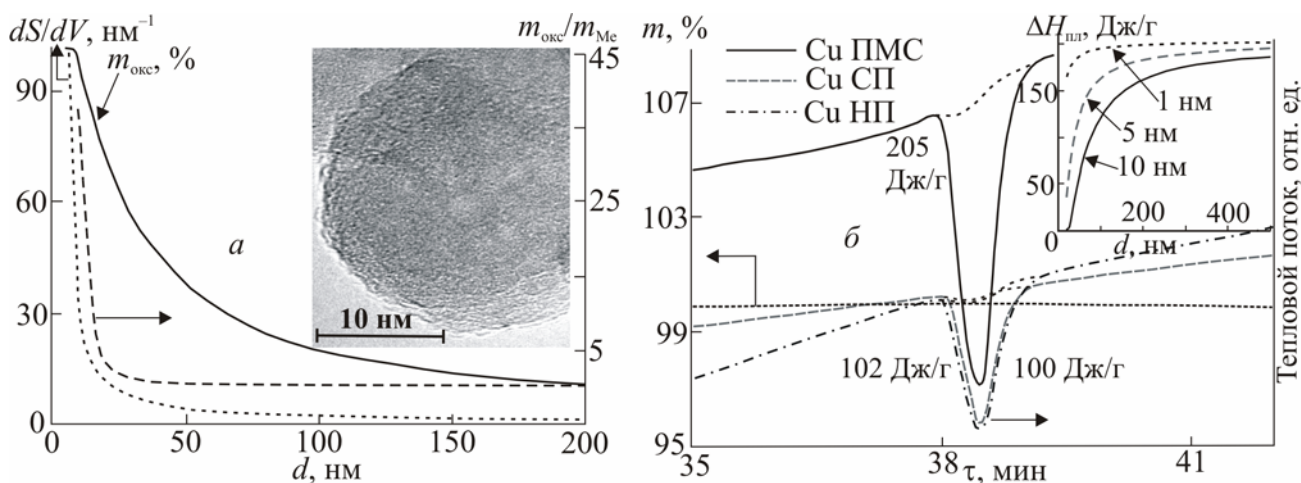


Рисунок 6 – Зависимости величин кривизны поверхности, доли оксида и соотношения оксид/металл для частиц Al (а) и удельных теплот плавления образцов Cu (б) от диаметра частиц металлов (на врезках – микрофотография частиц Al_2O_3 (а), образующихся при полном окислении наночастиц Al минимального критического диаметра в условиях пассивирования; расчетные зависимости $\Delta H_{\text{пл}}$ (б) от толщины оксидной оболочки)

По результатам исследования показана зависимость структурных характеристик металлов, полученных при различной мощности энергетического воздействия (интенсивной пластической деформации, электрического взрыва проводников) на металлы. Изучены зависимость параметра решетки и субструктурных характеристик металлов, характеристики оксидных пленок на поверхности частиц порошков и состояние окисленной составляющей компактных образцов.

В третьей главе изложены результаты исследования закономерностей фазовых и химических превращений в металлах в зависимости от их структуры и дисперсности при нагревании в инертной атмосфере и в воздухе. Параметры физико-химических процессов и структурные изменения в объектах исследования определяли при помощи комплекса термических (ДТА), спектральных, дифракционных и электронно-микроскопических методов.

Влияние отжига дефектов, миграции границ и укрупнения структурных фрагментов в процессах возврата, отпуска и рекристаллизации при нагревании металлов с УМЗ и СМК структурой на процесс окисления исследовано на основе сопоставления параметров окисления (температуры начала окисления, температурные интервалы полного окисления, максимальные значения скорости процесса и температуры их достижения) при равных условиях ДТА. Установлено, что параметры процесса окисления металлов с различной структурой не имеют определенной взаимосвязи с температурами существенного возрастания скорости диффузии ($\approx 0,3t_{пл}$) в металле: окисление компактных образцов Al независимо от их структуры протекает при температурах, превышающих $t_{пл}$; температурные интервалы окисления Cu, Ni, Ti, Mo с КЗ и СМК структурой сопоставимы. Следовательно, термически индуцированные процессы массопереноса в металлах с различной степенью неравновесности структуры не определяют их реакционную способность по отношению к окислению.

Роль размерных и структурных факторов в процессе окисления металлов проявляется при увеличении доли границ и поверхностей раздела металл/оксид и заключается в зависимости температурных интервалов протекания окисления и скорости процесса от структурных превращений в оксидных слоях, приводящих к потере их сплошности и снижению защитной функции. По результатам ДТА, масс-спектрометрии, электронной микроскопии и РФА установлены значимые условия структурных изменений в оксидных слоях, включающие разложение гидроксидов и кристаллизацию оксидов, фазовые превращения в них, деструкцию оксидных слоев вследствие различий термических коэффициентов расширения металла и оксида, химические процессы с участием метастабильных оксидных фаз.

Влияние термического разложения гидроксидов и кристаллизации оксидов. Размерная зависимость параметров окисления Al в условиях линейного нагревания (5–10 К/мин) в воздухе проявляется следующим образом: максимальные значения скорости окисления компактных и грубодисперсных образцов с $d > 10$ мкм ($v_{max} = 0,01–0,05 \text{ мин}^{-1}$) достигаются при 1010–1050°C, при этом прирост массы при уменьшении d_{cp} от ~100 до 15 мкм возрастает от 7,5 до 17,5%. Переход к субмикронным порошкам с $d_{cp} < 1$ мкм сопровождается переходом процесса в область более низких температур с двумя максимумами скорости при 560–590 и ≈ 800 °C ($v_{max} \approx 0,07$ и $0,02 \text{ мин}^{-1}$), прирост массы образцов достигает 18–25 и 45%, соответственно. Идентификация процессов, протекающих в указанных фиксированных температурных интервалах в зависимости от дисперсности образцов Al, проведена на основе данных ДТА, сопряженного с масс-спектрометрией, и РФА.

В составе поверхностных оксидных пленок частиц СП Al содержится вода (до 2–4 мас.%) в форме гидроксидов вследствие адсорбции из газовой фазы за счет

большой $S_{уд}$ порошков. Выделение связанной воды при разложении гидроксидов (байерита, бемита) в условиях линейного нагрева происходит в интервале 170–450°C, в результате образуется фаза γ - Al_2O_3 . При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация оксида, окончание кристаллизации оксидного слоя, сопровождающейся локальной потерей сплошности оксидной пленки, определяет температурный интервал начала окисления $t=480$ –540°C (рис. 7). Максимальная скорость процесса окисления достигается при 560–590°C, этот температурный интервал практически не зависит от дисперсности порошков при $d < 5$ мкм. Близкие значения скорости процесса, не зависящие от размерного фактора при $d < 1$ мкм (рис. 7), свидетельствуют о нивелировании размерной зависимости реакционной способности СП и НП Al по отношению к окислению в данном размерном диапазоне. Максимумы скорости процесса при 800 и 1010–1050°C обусловлены изменением структуры оксидного слоя за счет фазовых переходов с образованием высокотемпературных фаз.

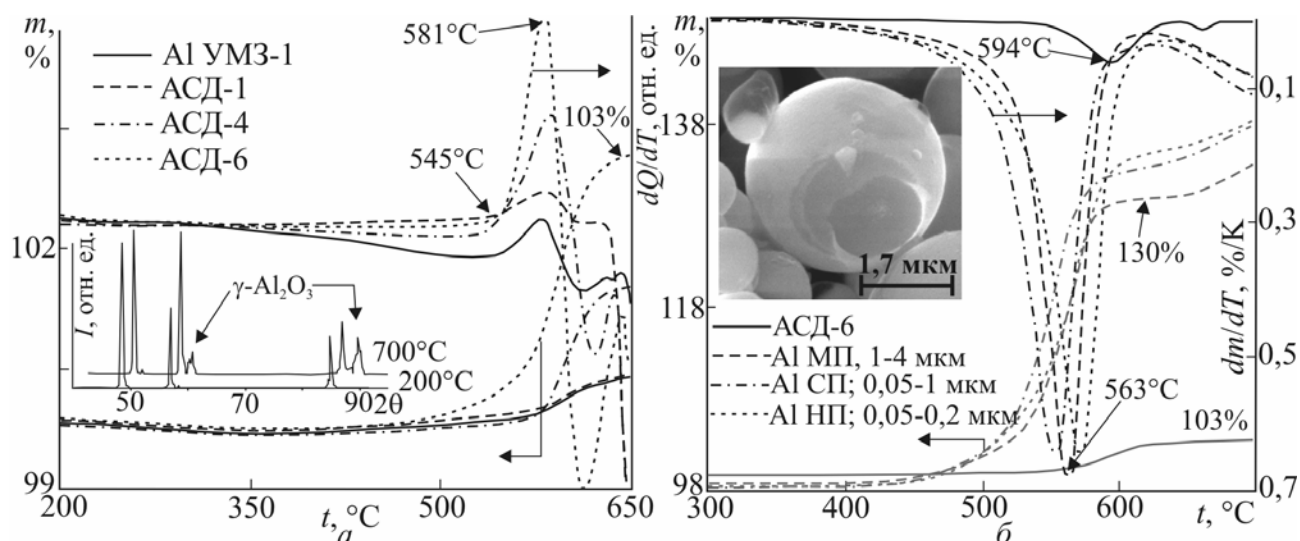


Рисунок 7 – ТГ-, ДТА- (а, б) и ДТГ- (б) зависимости процесса окисления образцов Al с различной структурой и дисперсностью в воздухе в условиях линейного нагрева (обозначения приведены на рис.; $m_0=10$ мг; $v_T=10$ (а) и 5 (б) К/мин; $v_{возд}=100$ мл/мин; на врезках – (а) рентгенодифрактограммы НП Al после нагрева в атмосфере Ag до 200 и 700°C и (б) микрофотография частицы ASD-6 после нагрева в воздухе до 630°C)

Влияние немонотонности изменения теплофизических характеристик оксида и металла при нагревании на протекание процессов окисления при переходе от компактных к порошкообразным металлам показано для Fe, Cu, Ti. Установлено, что последовательное увеличение дисперсности образцов Fe от микронного к субмикронному диапазону приводит к уменьшению температуры начала окисления $t_{но}$ от ≈ 500 (КЗ) до ≈ 200 °C (СП Fe), при этом появляется низкотемпературный максимум скорости процесса при 300–350°C (рис. 8). Изменение доли наноразмерной фракции частиц в образцах СП Fe практически не влияет на температурный интервал процесса и величины v_{max} . При $t \geq 300$ °C происходит интенсивное окисление СП и НП Fe, а также начинается окисление микронных порошков. В этом температурном интервале происходит скачкообразное возрастание коэффициента линейного расширения Fe_3O_4 (от $9,3 \cdot 10^{-6}$ до $18,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), тогда как температурный

коэффициент расширения (ТКР) металла при этих условиях изменяется монотонно. Вследствие деструкции оксидного слоя частицы Fe с $d < 5$ мкм в данном температурном интервале окисляются полностью (рис. 8). Аналогичные эффекты зафиксированы для СП Cu при 180–200°C (табл. 3) и для высокодисперсных порошков Ti при 100–150°C.

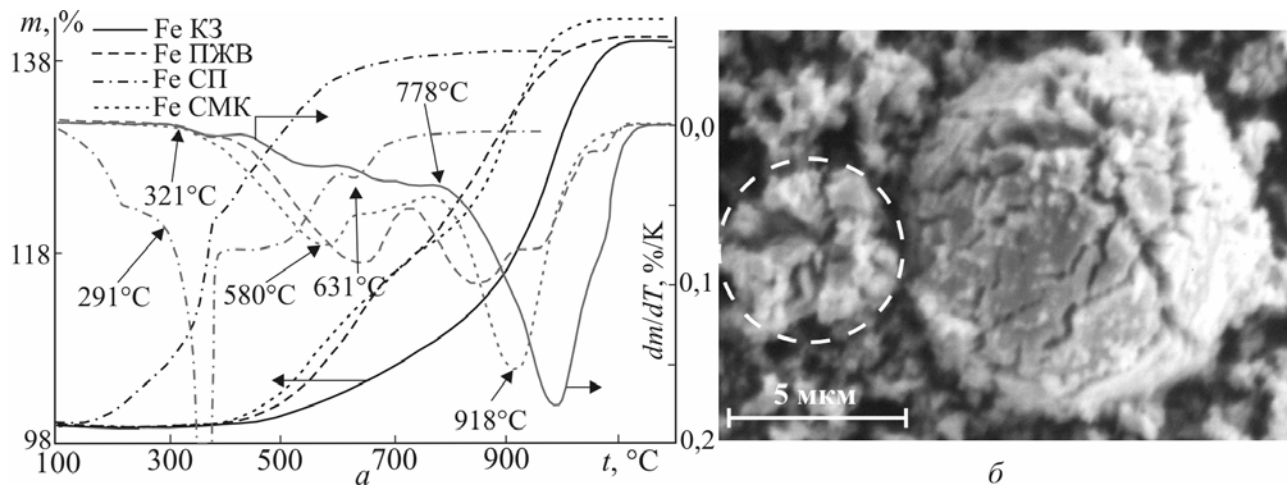


Рисунок 8 – ТГ- и ДТГ-зависимости (а) процесса окисления образцов Fe с различной структурой и дисперсностью при линейном нагревании в воздухе; (б) микрофотография частиц Fe после нагревания (1 ч) в воздухе при 350°C (обозначения приведены на рис.; $m_0=10$ мг; $v_T=10$ К/мин; $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Влияние фазовых превращений в оксидных слоях на температурные интервалы процесса окисления установлено для Al, Fe, Ni, Ti. Возрастание роли поверхностей раздела металл/оксид при окислении мелкозернистых и высокодисперсных металлов проявляется в увеличении числа температурных интервалов возрастания скорости прироста массы, обусловленных фазовыми превращениями в оксидных слоях. Как было отмечено выше, максимум скорости окисления компактных и грубодисперсных образцов Al в области 1010–1050°C обусловлен потерей сплошности оксидной пленки на поверхности окисляющегося расплавленного Al за счет изменения структуры оксида при переходе низкотемпературных фаз в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при $\approx 800^\circ\text{C}$ – вследствие фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температурный интервал максимума скорости окисления грубодисперсных образцов ПЖВ и СМК Fe 580–630°C определяется фазовым переходом $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \beta\text{-Fe}_3\text{O}_4$, при 630°C также фиксируется изменение скорости процесса для ЭП и КЗ Fe (рис. 8). Начало высокотемпературной стадии окисления грубодисперсных образцов Fe при $t > 770^\circ\text{C}$ (рис. 8) соответствует температуре фазового перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Размерная зависимость процесса окисления высокодисперсных порошков Ni проявляется в понижении температуры начала интенсивного окисления от $\approx 700^\circ\text{C}$ (для грубодисперсного порошка ПНЭ) до 210–250°C (для СП Ni), что соответствует интервалу температур превращения $\alpha\text{-NiO} \rightarrow \beta\text{-NiO}$.

Преобладающая роль процессов в оксидных слоях при окислении СМК металлов также проявляется при окислении металлов, претерпевающих полиморфные превращения при нагревании. Интенсивное окисление грубодисперсных образцов Ti с КЗ структурой протекает выше температуры полиморфного превраще-

ния α -Ti \rightarrow β -Ti (882°C), состав и структура оксидных слоев на поверхности металла при этом не оказывают существенного влияния на протекание процесса. Окисление Ti с СМК структурой, в котором существенно возрастает доля границ, начинается при более низкой температуре и протекает с несколькими максимумами тепловыделения (температурными интервалами возрастания скорости процесса), которые определяются структурными изменениями в оксиде, а не в металле: температура начала окисления (640°C), температуры максимумов тепловыделения и скорости прироста массы образца 640–650°C, 740–750°C и 835°C определяются фазовым переходом α -анатаз \rightarrow β -анатаз, интервалом температур возрастания ТКР оксида и фазовым переходом β -анатаз \rightarrow рутил, соответственно.

Таблица 3 – Размерная зависимость параметров процесса окисления образцов Cu с различной структурой и дисперсностью при нагревании в воздухе ($m_0=10$ мг, $v_T=10$ К/мин, $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Образец (d , мкм)	$d_{\text{ср}}$, мкм	$t_{\text{но}}$, °C	Первая стадия			Вторая стадия		
			$t_{\text{max},1}$, °C	$v_{\text{max},1} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\Delta m_1/m_0$, %	$t_{\text{max},2}$, °C	$v_{\text{max},2} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\Delta m_2/m_0$, %
КЗ	30,0	305	474	0,6	5,6	721	0,5	16,2
СМК	0,25	295	480	0,7	7,5	–	–	–
ПМС	65,0	230	295	0,5	2,8	525	0,8	18,5
ЭП (2–4)	2,0	187	206	1,2	1,8	310	1,4	9,6
ЭП (0,07–4)	0,25	185	233	1,4	3,5	307	1,2	11,2
ЭП (0,07–1,5)	0,25	177	198	2,0	2,8	318	1,8	14,5
ЭП (0,07–0,95)	0,25	176	201	1,9	3,2	317	2,0	14,3
ЭП (0,07–0,4)	0,20	176	200	1,7	2,6	325	2,1	15,0

Обозначения: ПМС – промышленный порошок; ЭП – электровзрывные порошки; $t_{\text{но}}$ – температура начала окисления; t_{max} и v_{max} – максимальные температура и скорость окисления по ДТГ

Влияние процессов с участием метастабильных оксидных фаз. Особенностью окисления субмикронных порошков Mo и W в условиях линейного нагревания является протекание процессов в интервале 300–350°C, сопровождающихся возрастанием массы образцов, не характерных для металлов с КЗ и СМК структурой (рис. 9). На основе совокупности данных ДТА и РФА, полученных в атмосфере воздуха и в инертной атмосфере (Ar, N₂), а также термодинамических расчетов установлено, что эти процессы связаны с превращениями метастабильных оксидов. В оксидных пленках частиц Mo в указанном температурном интервале протекает реструктуризация и окисление нестехиометрических оксидов по схеме $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow n\text{MoO}_3$. В оксидных слоях субмикронных частиц W в условиях линейного нагрева протекают последовательные процессы: до температуры 300°C частицы W окисляются с образованием W₃O, дальнейшее повышение температуры до 350°C сопровождается разложением этого оксида по реакции $2\text{W}_3\text{O} \rightarrow \text{WO}_2 + 5\text{W}$ ($\Delta H=44$ кДж), протекание которой фиксируется в виде эндоэффекта на ДТА; далее продукты твердофазного превращения быстро окисляются в кислородсодержащей атмосфере до WO₃ (рис. 9).

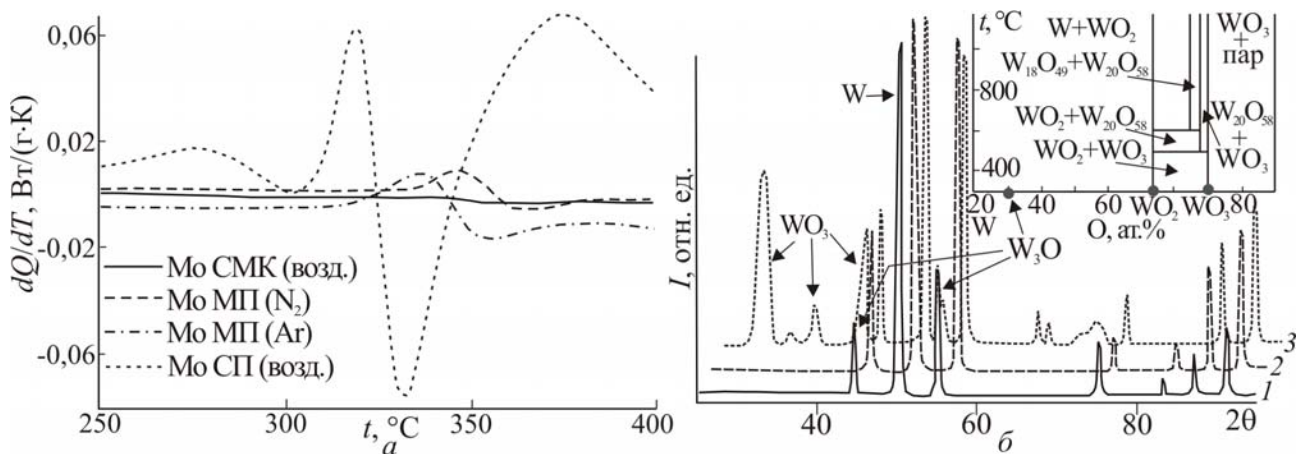


Рисунок 9 – Зависимости производной dQ/dT теплового потока по температуре (а) при линейном нагревании образцов Мо с различной структурой и дисперсностью и (б) рентгенодифрактограммы субмикронного порошка W (1) после нагревания в воздухе (1 ч) при 200 (2) и 350°C (3) (обозначения приведены на рис.; $m_0=10$ мг, $v_T=10$ К/мин, $v_{\text{газа}}=100$ мл/мин; на врезке – фрагмент фазовой диаграммы W–O)

Изменение состава и структуры оксидных слоев частиц Мо и W за счет превращений с участием метастабильных оксидов приводит к нарушению целостности оксидных пленок, увеличению их диффузионной проницаемости и, как следствие, к понижению температуры начала окисления и увеличению скорости процесса.

Особенности структуры оксидного слоя в зависимости от структуры окисляющегося металла, наряду с рассмотренными фазовыми и химическими процессами в оксидах, проявляются в изменении размеров кристаллитов оксидов, их морфологии, сплошности и толщины окисленного слоя (рис. 10). Из совокупности данных ДТА и РЭМ следует, что на поверхности металлов с объемной СМК структурой формируется рыхлый диффузионно-проницаемый оксидный слой с пониженной защитной функцией, что способствует более глубокому окислению металла (рис. 10). Формирование рыхлых поверхностных оксидных слоев может быть объяснено проявлением «расклинивающего» эффекта за счет формирования фаз оксидов в зернограничных областях (молярный объем оксида превышает V_M металла). Вследствие возникающих искажений структуры металла его окисление протекает с большей скоростью по сравнению с металлом с КЗ структурой.

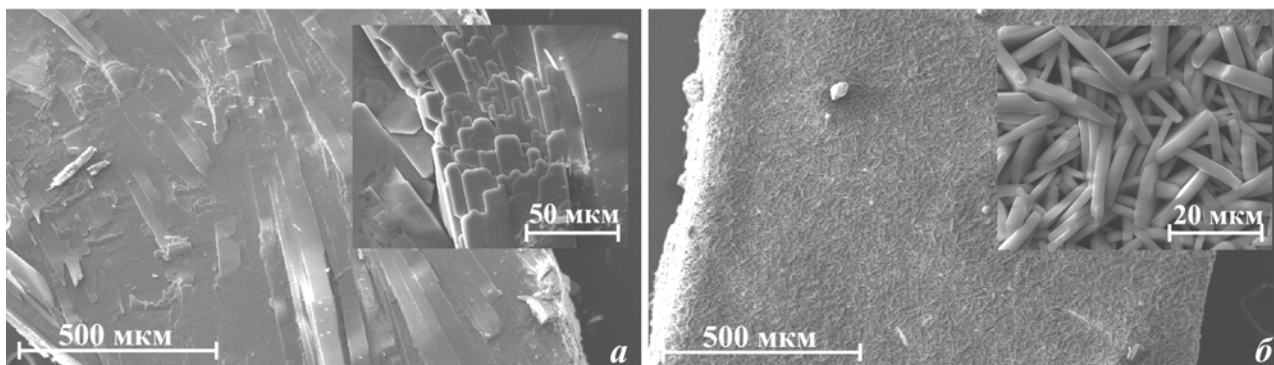


Рисунок 10 – Микрофотографии поверхности окисленных образцов Мо с крупнозернистой (а) и субмикрокристаллической (б) структурой (линейный нагрев в воздухе до 780°C, на врезках – структура оксидного слоя)

Таким образом, влияние структурных и размерных факторов на процессы окисления объемных мелкозернистых металлов и высокодисперсных порошков заключается в понижении температур начала окисления и сужении температурных интервалов полного окисления, возрастании скорости реакции. Увеличение доли поверхностей раздела металл/оксид для субмикроструктурных металлов и высокодисперсных порошков приводит к существенному осложнению протекания процессов окисления за счет структурных и химических превращений в оксидных слоях. Полученные данные позволяют определить условия изучения кинетики окисления металлов в зависимости от их структуры и дисперсности.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования кинетики окисления металлов с различной структурой и дисперсностью при нагревании в воздухе. Влияние структурных и размерных факторов на скорость процесса изучали с использованием термогравиметрии. Экспериментальные зависимости степени превращения от времени $\alpha=f(\tau)$ аппроксимировали при помощи широкого ряда моделей топохимических реакций.

Зависимость макрокинетического режима процесса окисления от размерного и структурного факторов. Окисление металлов с объемной КЗ, УМЗ и СМК структурой (Al, Fe, Ni, Cu, Ti, Zr-1%Nb, Mo) в широких интервалах α протекает преимущественно в диффузионном режиме, о чем свидетельствуют результаты аппроксимации кинетических кривых $\alpha=f(\tau)$ линейно-параболическими, параболическими или кубической зависимостями. Общей закономерностью процесса окисления при переходе от КЗ к СМК структуре является возрастание скорости процесса вследствие большей диффузионной проницаемости за счет развития фронта окисления вдоль границ зерен (рис. 11–13). При переходе от КЗ к СМК структуре значения эффективной E_a в среднем уменьшаются на 4–10% за счет увеличения интенсивности процессов массопереноса через пористые оксидные слои и вдоль границ зерен СМК металлов.

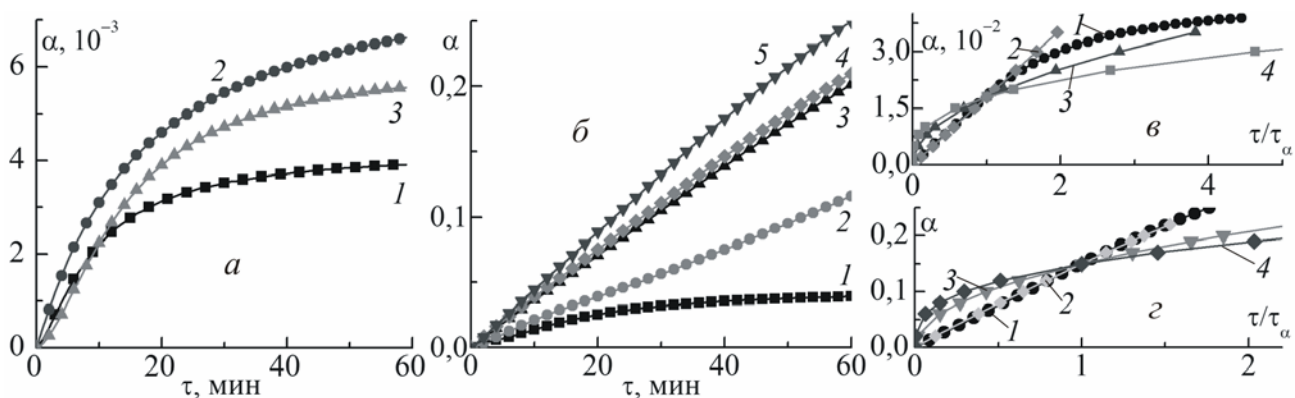


Рисунок 11 – Зависимости $\alpha=f(\tau)$ при окислении образцов Al с различной структурой и дисперсностью (а, б) и результаты аппроксимации $\alpha=f(\tau)$ (в, г): а) КЗ (1), УМЗ-1 (2) и УМЗ-2 (3) при 550°C; б) 1) АСД-6, 550°C; 2–5) ЭП Al, 500°C: 2) $d=1-4$ мкм; 3) $d=0,05-0,9$ мкм; 4) $d=0,05-1,1$ мкм; 5) $d=0,05-0,2$ мкм; в) АСД-6, 550°C; г) ЭП Al, $d=0,05-0,2$ мкм, 500°C: 1) эксперимент; 2) $\alpha=1-\exp(-k_1\tau)$; 3) $\alpha^2=k_2\tau$; 4) $\alpha^3=k_3\tau$

Влияние размерного фактора при переходе от компактных образцов к порошкам металлов микронного и субмикронного диапазона проявляется в изменении

вида зависимостей $\alpha=f(\tau)$ и типа аппроксимирующих кинетических моделей (рис. 11). Особенностью окисления компактного Al с КЗ и УМЗ структурой, а также грубодисперсных порошков при $t < t_{пл}$ является низкая степень превращения (рис. 11, а, в). Начальные линейные участки зависимости $\alpha=f(\tau)$ выходят на насыщение (рис. 11) вследствие формирования защитного оксидного слоя с высоким диффузионным сопротивлением (эффективная E_a близка к E_a диффузии кислорода в оксиде, табл. 4).

Переход от компактных образцов к порошкам Al с $d < 5$ мкм приводит к увеличению интервала α , в котором зависимость $\alpha=f(\tau)$ линейна (рис. 11) и аппроксимируется уравнениями псевдопервого порядка $\alpha=1-\exp(-k_1\tau)$, сокращающегося объема $3(1-(1-\alpha)^{1/3})=k_1\tau$ и Авраами-Ерофеева $\alpha=1-\exp(-k\tau^n)$, $k_1=nk^{1/n}$ (при $n=1$) с близкими значениями эффективных констант скорости k_1 . При этом увеличение дисперсности порошков от микронного к субмикронному диапазону приводит к возрастанию k_1 более чем на порядок (табл. 4).

Таблица 4 – Размерная зависимость кинетических параметров процесса окисления порошков Al и Cu

Al					Cu				
Образец	Интервал d , мкм	$d_{ср}$, мкм	$k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹ (500°C)	E_a , кДж/моль	Образец	Интервал d , мкм	$d_{ср}$, мкм	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹ (180°C)	E_a , кДж/моль
АСД-6	1–7	3	0,14	250	ПМС	25–70	45	0,1	162
ЭП	1–4	1	2,0	135	ЭП	2–4	2	0,6	138
ЭП	0,05–1,1	0,12	3,0	98	ЭП	0,07–1,0	0,25	3,3	109
ЭП	0,05–0,9	0,12	3,7	93	ЭП	0,07–0,65	0,25	3,2	112
ЭП	0,05–0,2	0,10	4,6	90	ЭП	0,15–0,6	0,20	3,9	103

Обозначения: ЭП – электровзрывные порошки.

Эквивалентный результат, полученный при использовании приведенных аппроксимирующих моделей, свидетельствует о формировании в процессе окисления оксидного слоя с незначительным диффузионным сопротивлением, не обладающего защитной функцией и не препятствующего полному окислению частиц субмикронного размерного диапазона. Действительно, в отличие от компактных образцов Al при окислении СП Al в интервале 400–600°C образуется высокодисперсный γ -Al₂O₃ с $S_{уд} \approx 160$ м²/г. Из зависимости величины E_a от $d_{ср}$ порошков Al (табл. 4) с учетом результатов дискриминации кинетических моделей процесса следует, что переход от микронного к субмикронному диапазону сопровождается изменением макрокинетического режима процесса от диффузионного к кинетическому, при котором структурные факторы (структурные характеристики оксида и металла) не являются значимыми с точки зрения реакционной способности металла. Сходство полученных закономерностей проявляется при взаимодействии СП Al с азотом.

Аналогичное влияние размеров частиц на кинетические закономерности окисления установлено для порошков Cu (а также Fe, Mo) с $d < 5$ мкм, проявляющееся в увеличении интервала α (до 0,35) линейности зависимостей $\alpha=f(\tau)$ при увеличении дисперсности (рис. 12). Особенностью процесса окисления СП этих

металлов, в отличие от СП Al, является период последующего замедления процесса, связанный с формированием сплошного оксидного слоя при $t \leq 200^\circ\text{C}$ (рис. 12). Выход на насыщение зависимостей кинетических констант (k , E_a) от d_{cp} (табл. 4), как и в случае СП и НП Al, связан с нивелированием размерной зависимости скорости процесса вследствие определяющего влияния особенностей структуры продукта реакции.

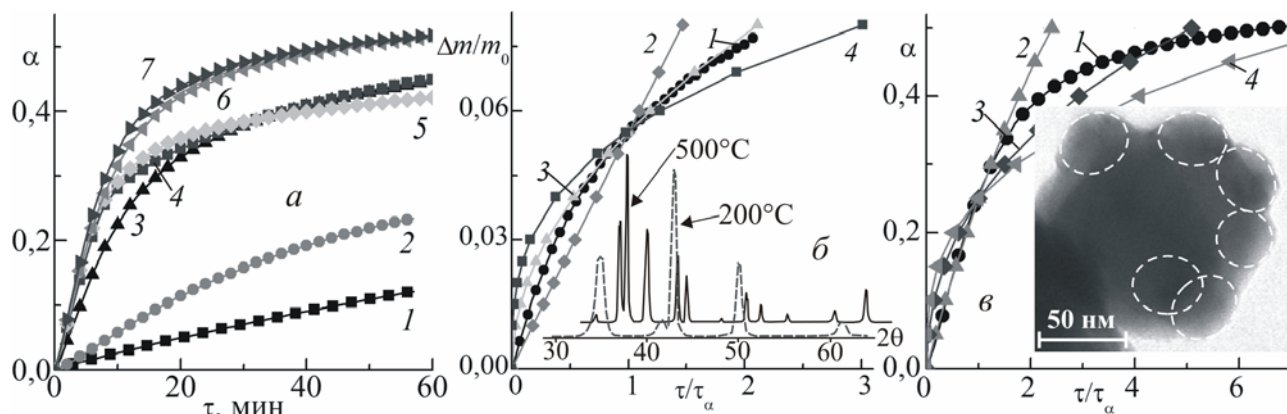


Рисунок 12 – Зависимости $\alpha=f(\tau)$ при окислении образцов Cu с различной структурой и дисперсностью (а) и результаты аппроксимации $\alpha=f(\tau)$ (б, в): а) 1) ПМС, 200°C ; 2–7) ЭП Cu, 180°C : 2) $d=2-4$ мкм; 3) $d=0,8-1,0$ мкм; 4) $d=0,07-1,0$ мкм; 5) $0,07-0,65$ мкм; б) $0,4-0,8$ мкм; 7) $0,12-0,6$ мкм; б) СП Cu, $d=0,12-0,6$ мкм, 180°C и в) СМК Cu, $d_{\text{cp}}=0,15$ мкм, 500°C : 1) эксперимент; 2) $\alpha=1-\exp(-k_1\tau)$; 3) $\alpha^2=k_2\tau$; 4) $\alpha^3=k_3\tau$; на врезках – б) рентгенодифрактограммы продуктов окисления при 200 и 500°C , в) микрофотография частицы Cu с зародышами фазы Cu_2O на поверхности

Особенность влияния размерных и структурных факторов на кинетику окисления Ni и Ti заключается в сходстве вида аппроксимирующей функции, ($\alpha^2=k_2\tau$ – окисление в диффузионном режиме) для образцов с различной структурой и дисперсностью в широком интервале α (до 0,3) (рис. 13). Изменение вида зависимости $\alpha=f(\tau)$ для СП Ni за счет влияния деструкции оксидного слоя при высокой скорости нагревания проявляется при $t > 370^\circ\text{C}$ (рис. 13, а).

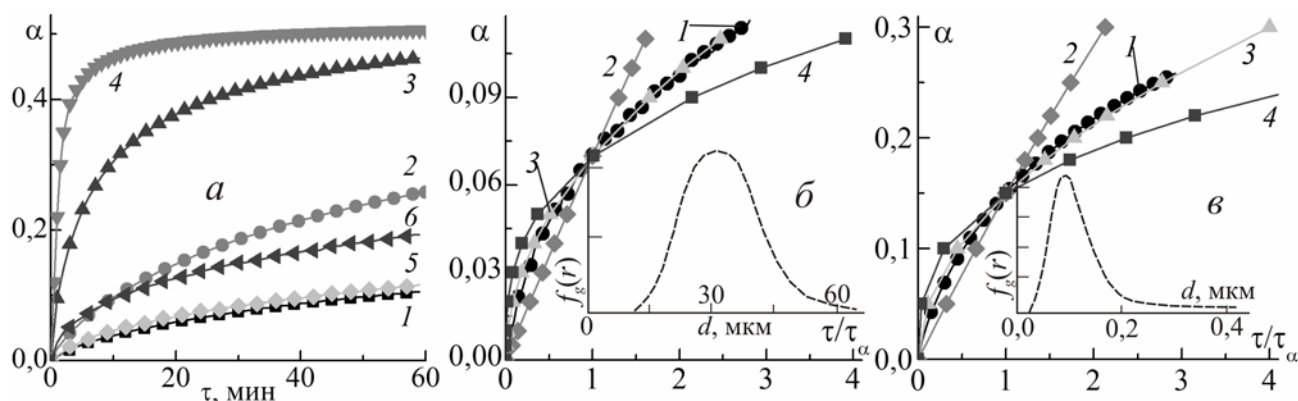


Рисунок 13 – Зависимости $\alpha=f(\tau)$ при окислении образцов Ni с различной структурой и дисперсностью (а) и результаты аппроксимации $\alpha=f(\tau)$ (б, в): а) НП Ni, $d_{\text{cp}}=50$ нм при 1) 300°C , 2) 330°C , 3) 370°C , 4) 400°C ; ПНЭ при 5) 550°C , б) 600°C ; б) ПНЭ, 550°C и в) НП Ni, 330°C : 1) эксперимент; 2) $\alpha=1-\exp(-k_1\tau)$; 3) $\alpha^2=k_2\tau$; 4) $\alpha^3=k_3\tau$; на врезках – функции распределения частиц Ni

Особенности роста зародышей фазы оксида и развития реакционной поверхности при окислении. Установлено, что изменение макрокинетического режима процесса окисления частиц металлов при переходе от микронного к наноразмерному диапазону связано с особенностями роста зародышей оксида. По результатам ПЭМ для частиц Al показано (рис. 14), что формирование зародышей

Таблица 5 – Параметры зародышеобразования при окислении субмикронного порошка Al ($d=0,05-1,1$ мкм, $d_{cp}=0,12$ мкм):

$$\alpha=1-\exp(-k\tau^n), k_{зар}=nk^{1/n}$$

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{мин}^{-1}$	n	$k_{зар}, \text{мин}^{-1}$
460	0,0005	1,10	0,001
500	0,0048	0,96	0,003
540	0,0130	0,99	0,014

Обозначения: k – константа, имеющая смысл скорости образования и роста зародышей, мин^{-1} ; n – параметр размерности реакционного пространства; $k_{зар}$ – эффективная константа скорости роста зародышей, мин^{-1} .

(рис. 14) суммарное число растущих зародышей при увеличении дисперсности образцов СП Al выходит на предел, что позволяет объяснить близкие значения кинетических констант (k, E_a) для относительно широкого размерного диапазона частиц Al (табл. 4).

оксида носит локальный характер, их рост протекает независимо друг от друга и не приводит к образованию сплошного защитного слоя, а скорость процесса не связана с суммарной площадью межфазной поверхности металл/газ.

Полученные данные позволили обосновать применимость модели зародышеобразования в рамках приближения быстрого формирования и независимого роста зародышей при окислении СП и НП Al и определить параметры процесса роста зародышей (табл. 5). Вследствие сопоставимости размеров наночастиц Al и зародышей фазы оксида на их поверхности



Рисунок 14 – Последовательность развития реакционной поверхности и роста зародышей фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе окисления наночастиц Al в воздухе при 450°C

В отличие от субмикронных и наночастиц Al при окислении субмикронных частиц Cu (а также Fe, Mo) рост зародышей фазы оксида сопровождается их перекрыванием при достижении более низких значений $\alpha=0,20-0,25$ (рис. 12). Это приводит к формированию сплошного оксидного слоя с относительно высоким диффузионным сопротивлением и обуславливает замедление процесса окисления с выходом зависимостей $\alpha=f(\tau)$ на насыщение. Перекрывание зародышей оксида при окислении СП Ni достигается при более низких α , что обуславливает формирование сплошного оксидного слоя и преимущественное протекание процесса в диффузионном режиме (рис. 13, 15).

Особенности роста зародышей фазы оксида при окислении металлических частиц различного размерного диапазона определяют **морфологию и структуру образующегося оксидного слоя**. Независимый характер роста зародышей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при окислении СП и НП Al приводит к формированию неплотного оксидного слоя (рис. 14). Вследствие этого процесс окисления не лимитируется массопереносом через оксидные слои (E_a диффузионно-контролируемого процесса ≈ 250 кДж/моль), а определяется скоростью химической реакции на границе раздела металл/газ ($E_a=90\text{--}135$ кДж/моль, табл. 4). Окисление компактных и грубодисперсных образцов Cu и Fe протекает в диффузионном режиме, величины E_a процесса определяются энергией активации диффузии катионов металла в оксидном слое (130–160 кДж/моль). При больших степенях превращения на границе оксид/металл происходит коалесценция вакансий с образованием полостей вследствие проявления эффекта Киркендалла (рис. 15; 1,2), что в случае частиц металла субмикронного диапазона с большой величиной кривизны поверхности способствует формированию неплотных оксидных слоев (рис. 15; 4) с низким диффузионным сопротивлением и приводит к изменению макрокинетического режима процесса ($E_a \approx 90\text{--}100$ кДж/моль, табл. 4). Деструкции оксидных слоев на поверхности субмикронных металлических частиц с большой кривизной поверхности также способствует увеличение молярного объема при окислении металла ($V_M(\text{Cu}_2\text{O})/V_M(\text{Cu})=1,65$; $V_M(\text{Fe}_3\text{O}_4)/V_M(\text{Fe})=2,1$) и термически индуцированные структурные превращения в оксидных слоях (гл. 3).

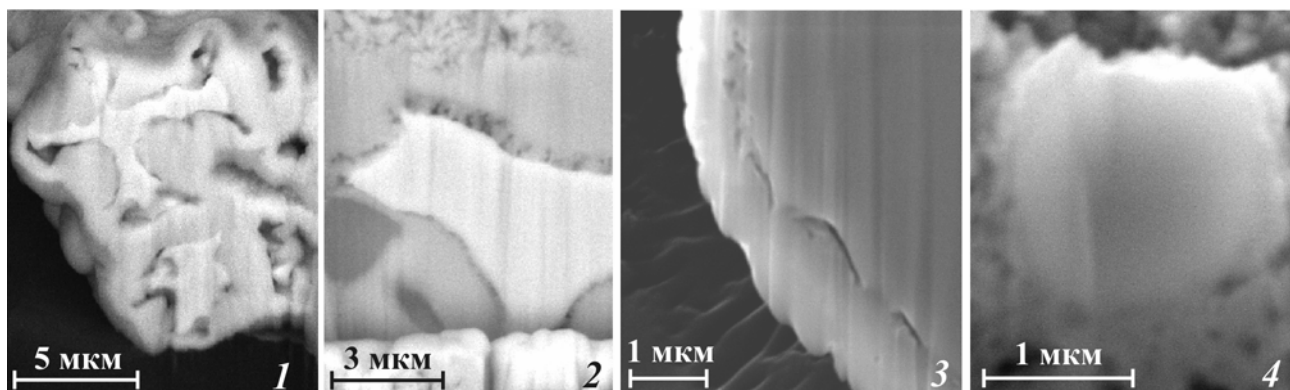


Рисунок 15 – Особенности формирования реакционной поверхности при окислении частиц металлов различного размерного диапазона: 1 – Cu (ПМС, 300°C); 2 – Fe (ПЖВ, 550°C); 3 – Ni (ПНЭ, 600°C); 4 – Cu (ЭП, 180°C) (ПМС, ПЖВ, ПНЭ – грубодисперсные порошки, ЭП – электровзрывной порошок)

Возрастание степени перекрытия зародышей оксидов при окислении Ni (а также Ti, Zr) приводит к формированию плотного (рис. 15) монофазного защитного слоя ($V_M(\text{NiO})/V_M(\text{Ni})=1,52$). Хотя процесс окисления высокодисперсных образцов Ni, также как и грубодисперсных, протекает в диффузионном режиме (рис. 13), скорость взаимодействия в случае СП Ni значительно возрастает, а E_a – понижается (от 190 кДж/моль для КЗ Ni до 95 кДж/моль для СП Ni) за счет возрастания роли зернограничной диффузии катионов в мелкокристаллическом оксидном слое, формирующемся на поверхности частиц Ni субмикронного диапазона.

Внешнедиффузионный режим процесса окисления субмикронных и нанопорошков металлов. На основании совокупности результатов ДТА и ПЭМ установлено, что вследствие увеличения степени локализации процесса окисления и особенностей структуры оксидных слоев процесс окисления СП и НП Al и Fe может протекать в нескольких стационарных режимах (кинетическом, внешнедиффузионном). Переход во внешнедиффузионный режим сопровождается тепловым самовозгоранием образцов и фиксируется в виде скачкообразного возрастания температуры рабочей термопары относительно температуры нагревателя со скоростью до 440 К/мин (рис. 16, а).

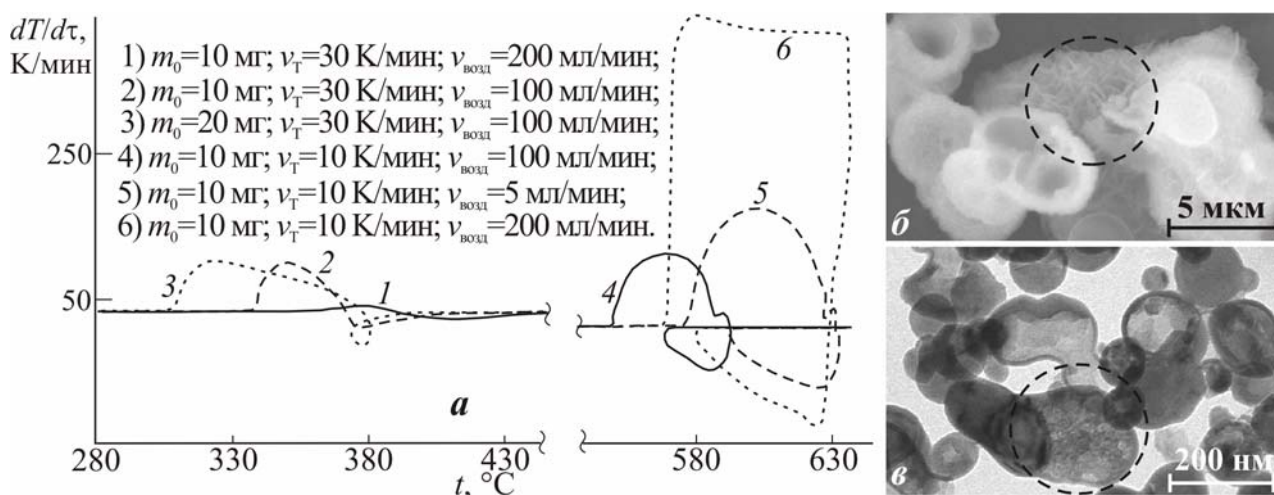


Рисунок 16 – Зависимости dT/dt рабочей термопары от температуры нагревателя (а) в условиях линейного нагревания нанопорошков Fe и Al в потоке воздуха при различных условиях ТГ, микрофотографии продуктов окисления (б) АСД-6 (1200°C) и (в) НП Al (550°C).

Таблица 6 – Параметры теплового самовозгорания СП Fe и Al (номера в табл. соответствуют номерам на рис. 16)

№	$t_{c.p.},$ °C	$\tau_{\text{инд}},$ мин	$t_{c.в.},$ °C	$v \cdot 10^2,$ мин ⁻¹	$dT/dt,$ К/мин
1	360	0,6	363	9	40
2	337	0,3	341	30	99
3	305	0,4	312	17	101
4	548	0,3	552	51	110
5	577	0,3	580	50	172
6	569	0,2	573	143	437

Обозначения: $t_{c.p.}$ и $t_{c.в.}$ – температуры саморазогрева и самовозгорания; $\tau_{\text{инд}}$ – время индукции; v – скорость процесса окисления

увеличение скорости процесса за счет возрастания площади реакционной зоны окисления расплавленного металла (отмечено пунктиром на рис. 16, б, в).

По результатам, полученным при различных условиях ТГ (скорость нагревания, скорость потока газа через рабочую зону нагревателя, масса навески металла), определены параметры теплового самовозгорания (табл. 6), из анализа которых следует, что температуры начала саморазогрева высокодисперсных порошков Al и Fe (≈ 550 и $\approx 300^\circ\text{C}$, соответственно) определяются температурами деструкции поверхностных оксидных слоев частиц металлов (рис. 7, 8) и практически не зависят от дисперсности образцов в широком диапазоне $d < 5$ мкм. Причиной существенного возрастания скорости тепловыделения при тепловом самовозгорании порошков Al является

Значения температур, соответствующие максимумам на зависимостях $dT/dt=f(T)$ (рис. 16), были использованы для теоретической оценки параметра разогрева поверхности образцов Al и Fe:

$$\theta = \frac{(T_s - T)E_a}{RT^2},$$

где θ – безразмерный параметр разогрева (безразмерная температура); T_s и T – температуры, соответственно, образца и нагревателя, К; E_a – эффективная энергия активации процесса окисления, Дж/моль (табл. 4). Расчетные значения параметра θ для исследованных условий ТГ близки к единице, что в приближении псевдопервого порядка реакции подтверждает достижение критической температуры самовозгорания нанопорошков.

Проведенные исследования позволили установить, что при переходе от объемной крупнозернистой структуры металла к субмикронным и нанопорошкам происходит изменение макрокинетического режима процесса окисления. Закономерности влияния размерного фактора на кинетику процесса определяются особенностями формирования реакционной поверхности, роста зародышей фазы оксида и структурой оксидных слоев при окислении частиц различного размерного диапазона.

В **пятой главе** представлены результаты исследования окислительно-восстановительных процессов с участием металлов с различной структурой и дисперсностью в водных растворах кислот, щелочей и солей. Влияние структурных и размерных факторов на скорость процессов, состав и морфологию продуктов взаимодействия изучено с использованием электрохимических методов (постоянно- и переменноточковая вольтамперометрия, хроноамперометрия, полярография; значения потенциалов E приведены относительно нас. х.с.э.), гравиметрии в условиях свободной коррозии, потенциометрического титрования, газовольмометрии, рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, Оже-спектроскопии, РЭМ и ПЭМ.

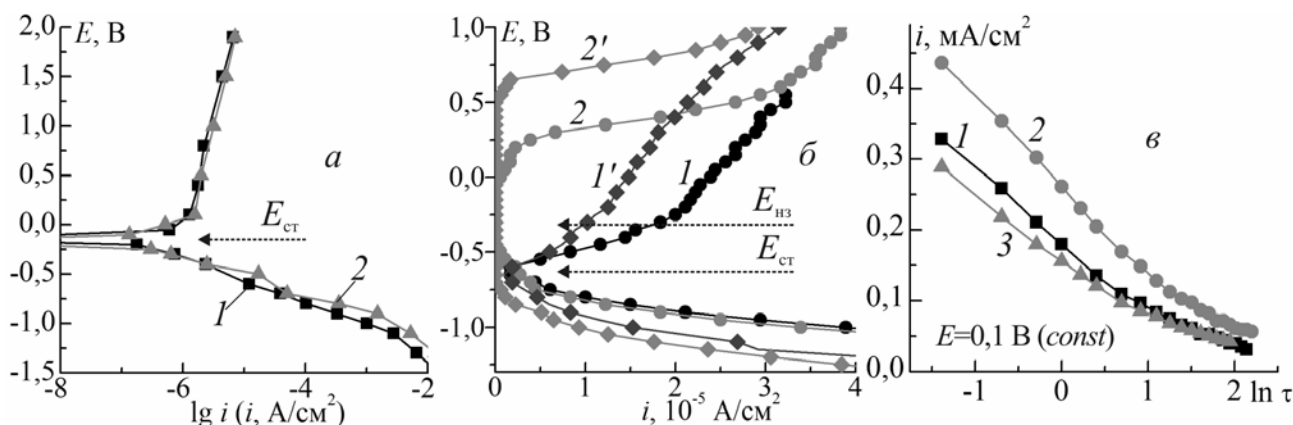


Рисунок 17 – Потенциостатические поляризационные кривые (а) иодидного КЗ Zr (1) и СМК Zr-1% Nb (2), (б) потенциодинамические ($w=10$ мВ/с) анодные вольтамперограммы Al КЗ (1, 2) и УМЗ (1', 2') (повторная регистрация проведена без обновления поверхности электродов, $E_{нз}$ – потенциал нулевого заряда поверхности) и (в) хроноамперограммы Ti с различной структурой (1 – КЗ, 2 – СМК-1, 3 – СМК-2) в 0,05 М H_2SO_4 (атмосфера N_2 , $t=23^\circ C$; обозначения образцов соответствуют данным табл. 1)

Влияние структуры металлов на параметры электродных процессов в водных растворах. Анодное окисление Al, Ti, Zr (вентильные металлы) в некомплексобразующих разбавленных растворах протекает с формированием пассивирующих оксидных слоев, предотвращающих растворение металла до высоких положительных потенциалов. В стационарных потенциостатических условиях параметры анодного процесса (потенциалы и токи пассивации) этих металлов практически не зависят от их структуры (рис. 17, а). В потенциодинамических условиях параметры анодного процесса для металлов с КЗ и УМЗ (СМК) структурой различаются: металлы с мелкозернистой структурой характеризуются более низкими (в 1,5–2 раза) величинами плотности тока анодного окисления i_a и более широкими интервалами E пассивного состояния (рис. 17, б).

На основе данных хроноамперометрии установлено, что различия электрохимического поведения пластически деформированных металлов в стационарных и нестационарных условиях связаны с различной скоростью роста поверхностных пассивирующих слоев, толщина которых существенно выше для металлов с УМЗ (СМК) структурой (рис. 17, в). Эти данные подтверждены результатами Оже-спектроскопии по распределению кислорода в поверхностных слоях металлов. Из сопоставления результатов исследования кинетики окисления компактных металлов в воздухе (гл. 4) и в водных растворах следует, что при переходе от КЗ состояния к мелкокристаллическому с измельчением зерна и увеличением доли границ происходит возрастание диффузионной проницаемости металла по отношению к кислороду, способствующей формированию поверхностных оксидных слоев большей толщины. Переход металлов Fe, Ni, Cu от КЗ к СМК структуре в аналогичных условиях приводит к смещению потенциалов начала анодного растворения в направлении более положительных значений.

Таблица 7 – Параметры катодного процесса на компактных металлах с различной структурой в кислой среде в условиях естественной аэрации ($t=23^\circ\text{C}$)

Металл	Структура	Раствор	$E_{\text{ст}}$, В (х.с.э.)	Константы уравнения Тафеля		i_0 , А/см ²
				a_k	b_k	
Al	КЗ	0,05 М H ₂ SO ₄	-0,63	1,3	0,12	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	УМЗ		-0,68	1,6	0,17	$9,3 \cdot 10^{-7}$
Fe «Армко»	КЗ	0,1 М HCl	-0,51	0,95	0,12	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	СМК		-0,51	0,97	0,12	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Ti	КЗ	1 М H ₂ SO ₄	-0,55	0,98	0,14	$0,9 \cdot 10^{-4}$
	СМК		0,05	0,85	0,17	$0,3 \cdot 10^{-4}$
Zr-1% Nb	КЗ	1 М H ₂ SO ₄	-0,46	1,15	0,12	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	СМК		-0,57	1,42	0,08	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Особенностью величин стационарных потенциалов $E_{\text{ст}}$ при переходе к мелкокристаллической структуре является их меньшая стабильность во времени по сравнению с $E_{\text{ст}}$ КЗ металлов. В зависимости от состава и концентрации раствора значения $E_{\text{ст}}$ образцов с различной структурой различаются (табл. 7), что свидетельствует о протекании медленных процессов окисления в поверхностных слоях пластически деформированных металлов. Общей закономерностью протекания катодных процессов на поверхности УМЗ (СМК) металлов является возрастание перенапряжения водорода и уменьшение скорости сопряженной катодной реакции

(рис. 17, б; табл. 7) вследствие увеличения роли омического фактора для поверхностей с большей степенью окисленности.

Скорость коррозии и вид коррозионных разрушений металлов с объемной субмикроструктурной структурой определяются закономерностями развития фронта химического взаимодействия с раствором. При локализации процесса в зернограничных областях, как это показано для реакции Ti с 5 М H₂SO₄, металл с СМК структурой в начальный период проявляет большую устойчивость к воздействию раствора по сравнению с КЗ Ti (рис. 18, а). По окончании периода индукции, который в зависимости от метода обработки и особенностей структуры металла может достигать 250 ч, скорость взаимодействия с раствором возрастает и разрушение металла приобретает катастрофический характер за счет развития межкристаллитной коррозии в отличие от КЗ металла, для которого характерно локальное питтингообразование (рис. 18, б, в). При развитии сплошного фронта реакции переход от КЗ к мелкозернистой структуре может способствовать уменьшению скорости процесса: взаимодействие Al с УМЗ структурой с растворами 0,1–0,5 М NaOH протекает с меньшей (на 5–7%) скоростью, чем КЗ металла.

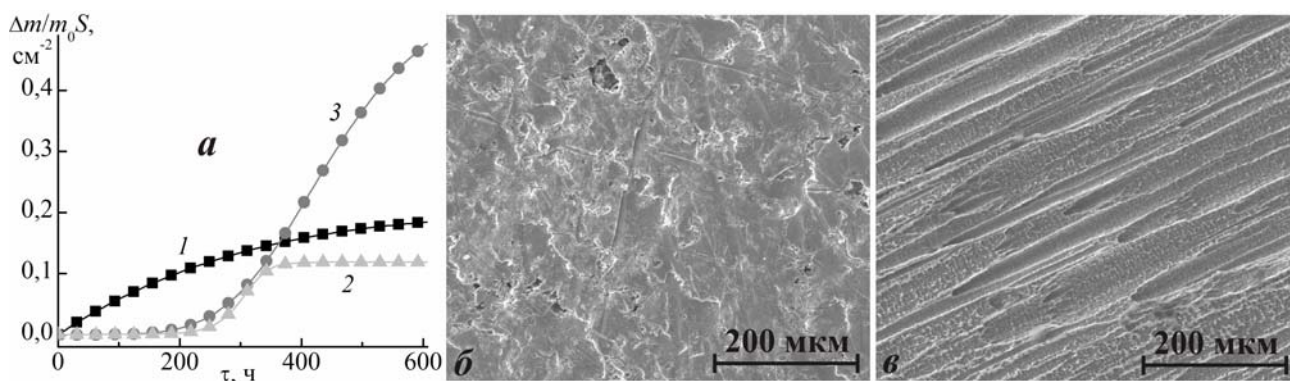


Рисунок 18 – Зависимости изменения массы на единицу площади поверхности от времени (а) для образцов Ti с различной структурой (1 – КЗ, 2 – СМК-1, 3 – СМК-2) при взаимодействии с 5 М H₂SO₄ и микрофотографии поверхности Ti КЗ (б) и СМК-2 (в) после 25 сут. нахождения в растворе ($t=23^\circ\text{C}$, перемешивание, $V_{\text{р-ра}}/S_0, \text{Ti} \geq 100 \text{ мл/см}^2$)

Влияние модифицирования состава и структуры тонких поверхностных слоев металлов и сплавов на их коррозионную стойкость. Существенное снижение реакционной способности компактных металлов и сплавов по отношению к водным растворам может быть достигнуто путем модифицирования поверхностных слоев путем введения неметаллов с высоким сродством к кислороду. Установлено, что в результате модифицирования поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях ионной имплантации в приповерхностном слое сплава 10–80 нм формируется кремнийсодержащий слой с максимальной концентрацией Si до 30 ат. % на глубине 30–35 нм.

Ионно-лучевая обработка ($2 \cdot 10^{17}$ ион/ см^2) приводит к формированию морфологически и структурно однородного поверхностного слоя TiNi с дифференцированными по элементному составу внешним O–Ti (соотношение близко к TiO₂) и приповерхностным Ni–Si–Ti–O подслоями. Структурная стабилизация тонкого окисленного слоя путем введения Si обуславливает значительное повышение потенциала перепассивации $E_{\text{пп}}$ образцов TiNi–Si в хлоридсодержащих средах (физ-

растворе 0,9 % NaCl, искусственной плазме крови) до $\approx 0,9$ В (рис. 19, а), по сравнению с $E_{\text{пл}}$ контрольных образцов сплава, обработанных с использованием механических, химических и электрохимических методов. Показано, что в условиях поляризации при $E_{\text{пл}}$ поверхность образцов TiNi-Si устойчива к образованию питтинга, пятен, микротрещин (рис. 19, б, в).

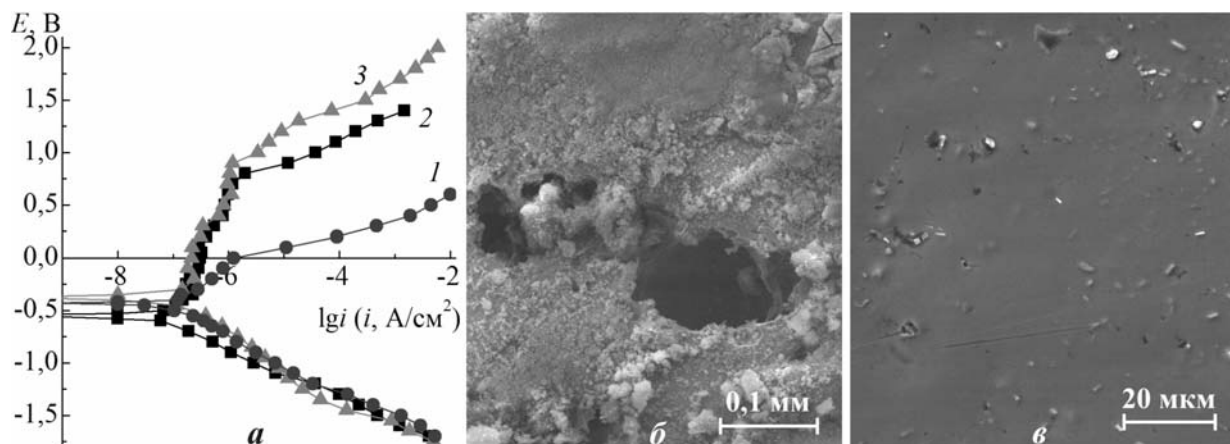


Рисунок 19 – Потенциостатические поляризационные кривые (а) образцов TiNi (1 – механически шлифованный TiNi-МШ, 2 – электролитически полированный, 3 – модифицированный кремнием TiNi-Si; $t=37^\circ\text{C}$, атмосфера N_2) и микрофотографии поверхности TiNi-МШ (б) и TiNi-Si (в) после поляризации (0,5 ч) при потенциале перепассивации в искусственной плазме крови (на врезке – концентрационные профили элементов в поверхностном слое TiNi-Si)

Влияние структурного и размерного факторов на кинетику взаимодействия алюминия с водой. На основании сопоставления закономерностей процессов окисления Al в водных растворах и в воздухе показан аналогичный характер влияния размерного фактора на реакционную способность, заключающийся в том, что при протекании реакции с образованием конденсированного продукта переход металла из компактного состояния в нанодисперсное сопровождается изменением макрокинетического режима процесса от диффузионного к кинетическому. Взаимодействие грубодисперсных порошков АСД-1 и АСД-4 с водой при $50\text{--}80^\circ\text{C}$ характеризуется зависимостями $\alpha=f(\tau)$, которые при достижении $\alpha\approx 0,05\text{--}0,1$ выходят на насыщение вследствие образования поверхностного слоя малорастворимого продукта ($\gamma\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) с большим диффузионным сопротивлением. В отличие от грубодисперсных образцов реакция субмикронных порошков Al с водой протекает с высокой скоростью (при 70°C скорость взаимодействия СП Al выше в ≈ 25 раз, чем для АСД-4) до $\alpha\approx 0,8$; процесс описывается уравнением $\alpha=1-\exp(-k\tau)$ и протекает в кинетической области ($E_a=63\pm 5$ кДж/моль). Аналогичные эффекты и однотипное кинетическое описание процессов установлены при окислении компактных и порошкообразных образцов Al в воздухе при $t < t_{\text{пл}}$ (гл. 4). Отсутствие оболочки малорастворимого продукта на поверхности субмикронных и наночастиц Al при их взаимодействии с водными растворами зафиксировано *in situ* с использованием вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом по появлению тока анодного окисления амальгамы Al, образующейся в момент контакта частиц дисперсной фазы с поверхностью Hg-электрода в области потенциалов $-1,8 \div -2,0$ В.

Реакционная способность высокодисперсных порошков Fe, Ni, Cu, Mo, W по отношению к воде и нейтральным водным растворам проявляется в увеличении влияния дисперсности на скорость установления кислотно-основных (сорбционных) равновесий на границе оксид/раствор и окислительно-восстановительных процессов в условиях естественной аэрации. На основе результатов потенциометрических измерений (рН, потенциал) и вольтамперометрии свободнодисперсных систем (суспензий, золь) и порошков в составе пастовых электродов показано, что вследствие нивелирующего действия водной среды на исследованные системы металл/оксид/раствор их электрохимические характеристики не являются размерно-зависимыми.

Влияние размерного фактора на электрохимическое поведение оксидированных металлических частиц определяется особенностями массопереноса частиц дисперсной фазы различного размера к поверхности электрода и проявляется на вольтамперограммах в виде многочисленных максимумов катодного тока в широком интервале потенциалов. С использованием вектор-полярографии с ртутным каплющим электродом (РКЭ) установлено, что максимумы тока обусловлены протеканием фарадеевского процесса восстановления оксидной оболочки в момент контакта частиц дисперсной фазы с поверхностью электрода (рис. 20, а). Для деаэрированных золь СП Cu при использовании стационарного Hg-электрода подтверждением фарадеевской природы максимумов тока является образование амальгамы меди, ток окисления которой фиксируется при изменении направления развертки потенциалов. Число и интенсивность максимумов определяются долей частиц различного размерного диапазона в дисперсной системе

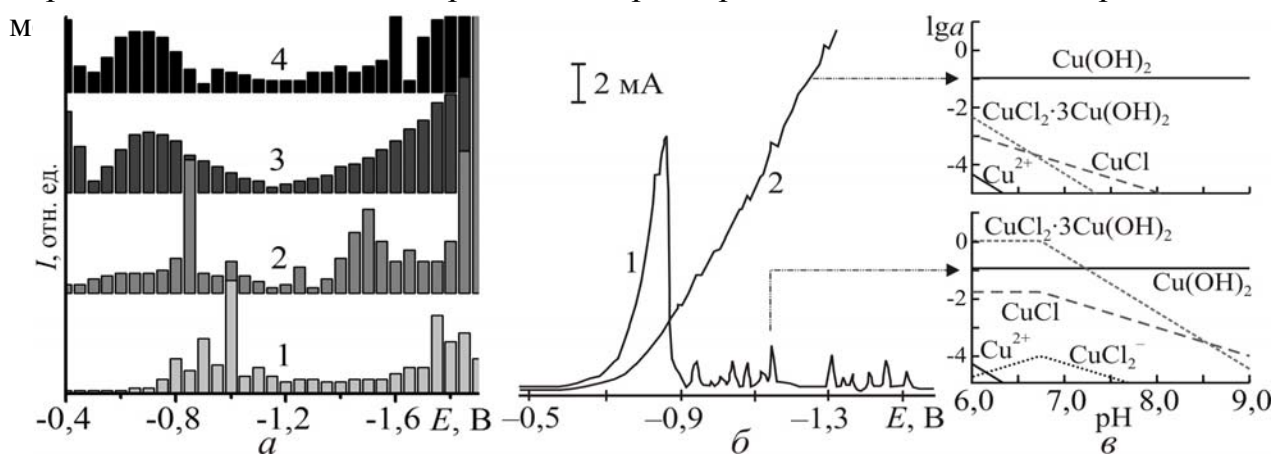


Рисунок 20 – Полярограммы РКЭ (а) и вольтамперограммы стационарного Hg-электрода (б) в деаэрированных золях СП Cu: а): постоянноточковая (1) и вектор-полярограммы (2 – $\theta=0^\circ$, 3, 4 – $\theta=90^\circ$, $\Delta U=10$ мВ, $f=25$ Гц, $w=2$ мВ/с), 1 – СП Cu 0,5 мг/мл 0,01 М KCl; 3 – фон 0,01 М KCl; б): СП Cu 1 мг/мл KCl: 1) 0,1 М; 2) 0,001 М ($w=100$ мВ/с); в) расчетные зависимости равновесных активностей окисленных форм в системах Cu–Cu_xO–Cl от рН ($t=25^\circ\text{C}$)

С применением потенциометрического титрования золь в различных фоновых электролитах показана роль кислотно-основных и сорбционных равновесий на границе оксид/раствор в формировании заряда поверхности частиц дисперсной фазы и преобладающей окисленной фазы и их влияние на особенности электродных процессов в исследуемых системах (рис. 20, б, в).

Влияние распределения частиц дисперсной фазы по размерам на характер электродных процессов подтверждено расчетом концентрационных профилей частиц различного диаметра в приэлектродном пространстве за счет массопереноса в рамках модели нестационарной полубесконечной диффузии к поверхности плоского электрода. Миграционная составляющая не учитывалась вследствие нейтральности частиц дисперсной фазы при отсутствии специфической адсорбции ионов электролита (NaClO_4), при расчетах учитывали зависимость коэффициентов диффузии D_r от радиуса частиц:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_r \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad D_r = \frac{kT}{6\pi\eta r}; \quad \tau=0: c(x)=c_0, 0 \leq x \leq \delta; \quad \tau>0: x=\delta, c(\tau)=c_0; x=0, \frac{\partial c}{\partial \tau}=0,$$

где c – условная концентрация частиц дисперсной фазы, τ – время, k – константа Больцмана, r – радиус частицы, η – вязкость дисперсионной среды, δ – толщина диффузионного слоя.

Из результатов расчетов следует, что при увеличении продолжительности катодной поляризации электрода содержание частиц субмикронного и микронного диапазона в приэлектродном пространстве выше, чем наночастиц, за счет меньшего D_r (рис. 21). Вследствие этого с течением времени в приэлектродном слое накапливаются частицы крупной фракции, контакты которых с поверхностью электрода фиксируются на вольтамперограммах в виде максимумов катодного тока в широком интервале потенциалов. Аналогичная природа электродных процессов показана для золей Ag и Au.

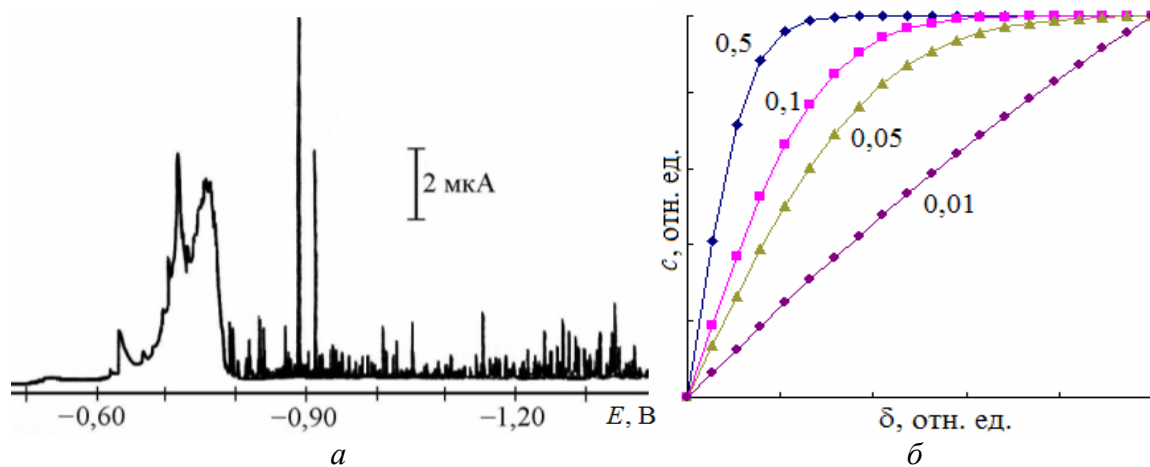


Рисунок 21 – Вольтамперограмма стационарного Hg-электрода (а) в деаэрированном золе 1 мг/мл СП Cu + 0,1 М NaClO_4 ($w=5$ мВ/с) и (б) расчетные концентрационные профили частиц дисперсной фазы различного радиуса в зависимости от расстояния от поверхности электрода (радиусы в мкм указаны на рис.; при расчетах использованы значения $\tau=1$ с; $\delta=10$ мкм; $c_0=10^{-3}$ моль/л)

Таким образом, влияние особенностей структуры и дисперсности металлов на их реакцию по отношению к водным растворам в большей степени определяется не размерами структурных фрагментов металла, а начальной степенью окисленности его поверхности, продолжительностью контакта с реакционной средой, ее составом, концентрацией и температурой, закономерностями установления сорбционных равновесий на границе оксид/электролит.

В **шестой главе** представлены результаты численного исследования влияния размерного фактора на кинетику процессов окисления металлов при нагревании в воздухе и при взаимодействии с водными растворами. В основе расчетов использованы экспериментальные зависимости кинетических констант процесса окисления от размеров частиц металлов с учетом закономерностей развития реакционной поверхности и особенностей макрокинетического режима процесса.

Выбор граничных условий для построения расчетных моделей был произведен с учетом следующих параметров процесса окисления:

- изотермические условия протекания процесса;
- использование кинетического уравнения, установленного по результатам дискриминации формально-кинетических моделей процесса окисления по методу аппроксимации;
- учет экспериментально установленного характера развития реакционного фронта (равномерного, локального);
- учет вида распределения структурных фрагментов (зерен, частиц) по размерам по результатам определения вида аналитического выражения функции распределения исследованных образцов металлов.

В общем виде математическая модель для случая равномерного продвижения реакционного фронта при окислении сферических частиц представляет собой размерно-зависимую функцию $\alpha=f(r, \tau)$ (1):

$$\alpha = 1 - \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_g(r) \left(1 - \frac{(k r_g \tau)^3}{r^3} + \frac{3(k r_g \tau)^2}{r^2} - \frac{3k r_g \tau}{r} \right) dr, \quad (1)$$

$$f_g(r)_1 = \frac{r^n}{n! r_g^{n+1}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{r_g}\right) \quad (2); \quad f_g(r)_2 = \frac{3}{4} \left(\frac{1}{r} - \frac{(r-r_g)^2}{r^3} \right) \quad (3)$$

где $f_g(r)_{1,2}$ – функции (массовые) распределения частиц; r_g – радиус частиц, составляющих среднемассовый максимум; r – радиус частиц в интервале распределения; r_{\min} и r_{\max} – радиусы наиболее мелких и крупных частиц; k – эффективная константа скорости реакции. Выражение для функции распределения частиц исследуемых образцов по размерам определяли путем аппроксимации экспериментальных данных с использованием функций несимметричного (2) и симметричного (3) мономодального распределения.

Проверка расчетных моделей и результаты моделирования. Проверка моделей проведена по результатам расчета зависимостей $\alpha=f(\tau)$ для образцов с известным распределением структурных фрагментов по размерам. Определение пределов интегрирования функции (1) при решении системы уравнений (1–3) для процессов окисления порошков Al, Cu, Ni при нагревании в воздухе, а также для взаимодействия субмикронных порошков Al с водой и с растворами NaOH позволило установить характер влияния размеров частиц металлов на их реакционную способность.

Варьирование вида функций распределения и параметров дисперсности образцов позволило определить интервалы размеров частиц, в пределах которых влияние размерного фактора на кинетику окисления становится незначимым (рис. 22). Для высокодисперсных порошков Al и Cu этот интервал диаметра час-

тиц ограничивается величиной $d_{cp} < 0,5$ мкм. Соответствие полученных расчетных данных экспериментальным зависимостям $k=f(d)$ (рис. 22, з) свидетельствует об общем характере установленных закономерностей влияния размерного и структурного факторов на реакционную способность металлов различной природы.

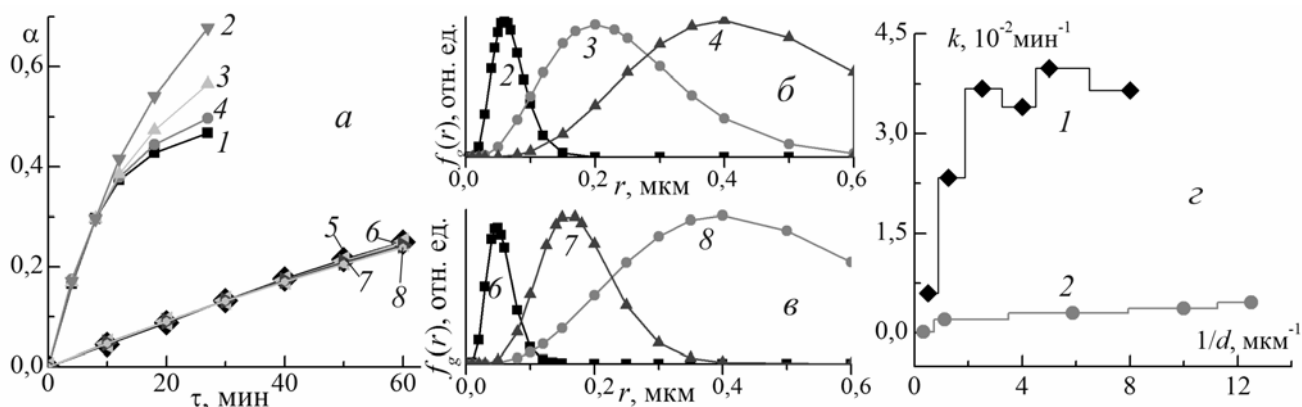


Рисунок 22 – Экспериментальные (1, 5) и расчетные (2–4, 6–8) зависимости (а) $\alpha=f(\tau)$ процессов окисления субмикронных порошков Cu ($d=0,07\text{--}0,6$ мкм, 180°C) (1–4) и Al ($d=0,05\text{--}0,9$ мкм, 500°C) (5–8); (б, в) вид расчетных функций массового распределения частиц (номера кривых на рис. а–в совпадают); з) экспериментальные зависимости $k=f(d_{cp})$ процесса окисления образцов Cu (1) при 180°C и Al (2) при 500°C

На основе кинетических, электронно-микроскопических данных и результатов моделирования предложена **феноменологическая модель** окисления металлов с различной структурой и дисперсностью, которая позволяет выделить основные макрокинетические режимы протекания процесса: диффузионный – реализуется при окислении компактных металлов и грубодисперсных порошков с размерами структурных фрагментов более 10 мкм; в результате процесса формируется слой конденсированного продукта с высоким диффузионным сопротивлением; реакционный фронт продвигается равномерно, процесс описывается параболическими зависимостями типа $\alpha^2=f(\tau)$ и протекает по механизму Вагнера; кинетический – реализуется при окислении металлических частиц диаметром менее 5 мкм; формирование слоя конденсированного продукта протекает при равномерном развитии фронта взаимодействия и может сопровождаться его деструкцией вследствие немонотонности изменения теплофизических характеристик (растрескивание), диспергированием вследствие независимого характера роста зародышей фазы продукта с образованием неплотного слоя с низким диффузионным сопротивлением; формирование конденсированного продукта реакции протекает в результате неравномерного развития реакционного фронта, образование зародышей фазы продукта носит локальный характер, их рост происходит независимо друг от друга и приводит к образованию высокодисперсного продукта реакции; кинетический режим сменяется диффузионным – реализуется при окислении частиц диапазона 5–10 мкм, имеющих выраженную зеренную структуру; при окислении компактных металлов с УМЗ и СМК структурой, оксидные слои которых характеризуются высокими значениями отношения молярных объемов оксид/металл; в этом случае фронт взаимодействия первоначально развивается вдоль границ зерен и сопровождается формированием напряжений в поверхностном окисленном слое металла

за счет различий объемов продукта и металла с последующей его деструкцией; после образования слоя продукта значительной толщины окисление протекает в диффузионном режиме.

Аналогичный подход использован для моделирования процесса теплопереноса при взаимодействии высокодисперсных порошков Al с водой. Определены условия перехода реакции в неизотермический режим, показан общий характер влияния размеров частиц на закономерности процессов окисления порошков металлов в воздухе и в водных растворах.

В **седьмой главе** проанализировано состояние проблемы определения реакционной способности важных в техническом отношении нанодисперсных и объемных наноструктурированных металлов. Из рассмотренных данных следует, что единая система оценки их устойчивости в условиях градиентов температуры и при контакте с коррозионно-активными средами в полной мере не разработана. Полученный при выполнении работы значительный объем экспериментальных данных свидетельствует о существенном повышении реакционной способности компактных металлов с субмикроструктурной структурой и высокодисперсных порошков по отношению к взаимодействию с газообразными реагентами и растворами при относительно низких температурах в сравнении с соответствующими металлами с крупнокристаллической структурой.

Таблица 8 – Перечень сертифицированных разработок по системе аттестации нанопорошков металлов

№ п/п	Наименование разработки	Номер гос-регистрации	Объекты
1.	ГСО «Температура начала окисления нанопорошков металлов»	9460-2009	Нанопорошки Mg, Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu и их сплавов
2.	ГСО «Степень окисленности нанопорошков металлов»	9459-2009	
3.	ГСО «Тепловой эффект окисления нанопорошков металлов»	9458-2009	
4.	ГСО «Относительное содержание размерных фракций нанопорошка»	9461-2009	
5.	Методика измерения теплового потока при горении нанопорошков металлов и прибор для измерения мощных тепловых потоков «Термомет-1»	МИ 109-2011	Нанопорошки Mg, Al, Ti, Zr

На основе установленных закономерностей разработаны и зарегистрированы методики определения ряда наиболее важных физико-химических характеристик их активности (экспериментальные величины температур начала окисления, температурные интервалы полного окисления, максимальные значения скорости, отношения эффективных констант скорости для образцов с различной дисперсностью), а также соответствующие Государственные стандартные образцы (табл. 8). Разработанные регламенты проведения измерений и стандартные образцы могут служить основой по созданию нормативной документации для нанотехнологий по производству и применению нанодисперсных металлических порошков: техниче-

ские условия, маршрутные карты, технологические регламенты, правила ТБ при переработке, хранении и транспортировке нанопорошков.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обоснован и экспериментально развит подход к определению влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность поликристаллических благородных металлов с субмикроструктурной структурой и металлических порошков с частицами микронного, субмикронного и наноразмерного диапазона в процессах окисления, основанный на анализе соотношения металлической и окисленной составляющих в материале, особенностей состояния и локализации оксидных фаз (поверхностные оксидные пленки, включения в зернограничных областях) и твердых растворов кислорода в объеме металла, термических характеристик (фазовые и химические превращения при нагревании) металла и оксида, особенностях развития реакционной поверхности и формирования слоев продукта реакции.

2. Минимальный критический диаметр наночастиц благородных металлов, устойчивых к окислению в атмосфере воздуха, составляет 30–50 нм при толщине поверхностной пассивирующей оксидной пленки 3–10 нм. Частицы меньшего диаметра при контакте с кислородсодержащей атмосферой при парциальном давлении кислорода, превышающем 0,01 МПа, подвергаются полному окислению. В зависимости от состава и структуры оксидных пленок наибольшей устойчивостью к окислению при хранении в условно герметической упаковке в атмосфере воздуха характеризуются пассивированные нанопорошки Al и Ni (до 5 лет без существенного уменьшения содержания металла), наименьшей – нанопорошки Cu и W.

3. Металлы с субмикроструктурной структурой, сформированной в условиях интенсивной пластической деформации, по сравнению с исходными массивными металлами характеризуются большей степенью окисленности за счет увеличения доли границ и протяженных дефектов, повышающих диффузионную проницаемость материала. Увеличение содержания кислорода в составе металлов происходит вследствие формирования твердых растворов внедрения (Ti, Zr), включений оксидных фаз в зернограничных областях, в виде поверхностных оксидных слоев и приводит к изменению температур фазовых переходов (например, повышение температуры полиморфного превращения α -Ti \rightarrow β -Ti вследствие стабилизации α -фазы, понижение температуры и теплоты плавления Cu за счет формирования эвтектической системы Cu–Cu₂O).

4. Субмикронные и нанопорошки металлов, полученные в условиях электрического взрыва проводников в инертной атмосфере, характеризуются меньшей степенью дефектности структуры по сравнению с объемными субмикроструктурными металлами, вследствие формирования частиц с участием жидкой фазы металла. Несмотря на крайне неравновесные условия быстрого охлаждения продуктов электрического взрыва (до 10⁶ K/c) кристаллизация частиц приводит к образованию фаз, свойственных массивному состоянию металла с параметром решетки, совпадающим со стандартным в пределах погрешности измерений. Преобладающими дефектами структуры частиц порошков являются смещения атомных плос-

костей, тогда как более высокая степень разупорядочения структуры объемных субмикроструктуральных металлов обусловлена увеличением доли границ и протяженных дефектов (плотность дислокаций до 10^{13} – 10^{14} м⁻²).

5. Процесс окисления объемных металлов с субмикроструктуральной структурой, а также субмикронных и нанопорошков при нагревании в воздухе протекает при более низких температурах и с более высокой скоростью по сравнению с массивными металлами с крупнозернистой структурой. Параметры процесса окисления (температуры начала окисления, температурные интервалы полного окисления, максимальные значения скорости) не связаны с повышением интенсивности диффузионных процессов в металле (в области $\approx 0,3t_{пл}$), приводящих к миграции границ, укрупнению зерен и отжигу дефектов, а определяются структурными и химическими превращениями в оксидных слоях (деструкция за счет кристаллизации, полиморфных превращений, немонотонности изменения коэффициентов расширения металла и оксида, разложения или окисления метастабильных оксидных фаз), роль которых возрастает при увеличении доли границ и поверхностей раздела металл/оксид.

6. Влияние размерного фактора на кинетику процесса окисления металлов Al, Fe, Cu, Mo при уменьшении размеров структурных фрагментов в ряду «компактный крупнозернистый металл – компактный субмикроструктуральный металл – микронный порошок – субмикронный (нано)порошок» проявляется в переходе макрокинетического режима процесса от диффузионного (скорость процесса определяется массопереносом через оксидные слои, эффективная E_a соответствует объемной или зернограничной диффузии ионов/вакансий в оксиде и изменяется от ≈ 250 кДж/моль для Al до 130–160 кДж/моль для Cu и Fe) к кинетическому (скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности раздела металл/газ, E_a процесса понижается в 1,5–2 раза). Закономерность изменения режима протекания процесса обусловлена изменением структуры и сплошности оксидных слоев при возрастании кривизны поверхности раздела металл/оксид.

7. Температурные интервалы, в которых происходит изменение макрокинетического режима процесса окисления при переходе от массивных металлов к субмикронным порошкам, определяются уменьшением диффузионного сопротивления оксидных пленок на поверхности металлов вследствие изменения их структуры и сплошности (отслаивание, растрескивание) и приближаются к температурам дегидратации и рекристаллизации оксидов (аморфн. $Al_2O_3 \rightarrow \gamma-Al_2O_3$, $t=450$ – $550^\circ C$), фазовых переходов в них ($\alpha-NiO \rightarrow \beta-NiO$, $t=210$ – $250^\circ C$), изменения их теплофизических характеристик (возрастание температурного коэффициента расширения, например для Fe_3O_4 при $t \approx 300^\circ C$), реструктуризации и окисления низкотемпературных метастабильных оксидных фаз (W_3O и $MoO_{2,76-2,89}$, $t=300$ – $350^\circ C$). Дальнейшее увеличение дисперсности металлических порошков не оказывает существенного влияния на значения температур начала интенсивного окисления.

8. Окисление наночастиц металлов, в отличие от массивных металлов и микронных порошков, сопровождается возрастанием степени локализации развития реакционной поверхности и независимого роста зародышей фазы оксида, что приводит к формированию слоев продукта реакции с низким диффузионным сопро-

тивлением. Вследствие этого происходит нивелирование размерной зависимости кинетических констант процесса окисления (E_a , k), которые принимают близкие значения при уменьшении размеров металлических частиц до субмикронного уровня. Особенностью процесса окисления высокодисперсных порошков Ni и Ti является высокая плотность растущих зародышей оксидов на поверхности окисляющихся частиц металлов, что приводит к их быстрому перекрыванию и переходу процесса окисления в диффузионный режим.

9. Процесс окисления субмикронных порошков металлов в зависимости от условий (толщина оксидной пленки на поверхности частиц, скорость нагревания, масса навески, скорость потока газа) может протекать в кинетическом или внешнедиффузионном режимах, переход между которыми характеризуется скачкообразным отклонением температуры образца от температуры нагревателя. Определены условия термогравиметрии, при которых происходит тепловое самовозгорание субмикронных порошков Al и Fe в результате перехода кинетического режима процесса окисления во внешнедиффузионный. При этом температуры саморазогрева образцов Al и Fe приближаются, соответственно, к 550 и 300°C, практически не зависят от дисперсности в широком диапазоне диаметра частиц $d < 5$ мкм и определяются температурами деструкции поверхностных оксидных слоев металлических частиц.

10. Уменьшение размеров фрагментов структуры компактных металлов в зависимости от их природы и характеристик поверхностных оксидных слоев приводит к изменению соотношения сопряженных анодных и катодных процессов при взаимодействии с водными растворами: окисление вентильных металлов (Al, Ti, Zr) характеризуется возрастанием скорости роста пассивирующей пленки и увеличением ее толщины, что способствует относительному увеличению коррозионной устойчивости металлов с СМК структурой в разбавленных некомплексообразующих растворах; скорость анодного растворения металлов в условиях водородной деполяризации (Fe в кислой среде) незначительно замедляется вследствие возрастания сопротивления поверхностных окисленных слоев; в условиях кислородной или смешанной кислородно-водородной деполяризации (Cu) скорость анодного растворения возрастает за счет увеличения скорости сопряженной катодной реакции на поверхности с большей площадью и большей долей границ. В агрессивных средах (концентрированные растворы кислот и щелочей), в которых повышается вероятность развития межкристаллитной коррозии, первоначальное более пассивное состояние пластически деформированных металлов вследствие их большей окисленности (по сравнению с исходными крупнозернистыми образцами) по истечении периода индукции может сменяться периодом катастрофического разрушения, связанного с взаимодействием оксидов, накапливающихся в зернограничных областях, с раствором.

11. Создание тонких пассивирующих слоев путем модифицирования поверхности металлов и сплавов неметаллами с высоким сродством к кислороду независимо от объемной структуры материала способствует существенному понижению скорости его анодного окисления в водных растворах. На основе результатов исследования скорости электродных процессов на TiNi, модифицированном кремни-

ем путем ионной имплантации, показано, что стабилизация структуры тонких (до 80 нм) пассивирующих слоев приводит к существенному повышению потенциала перепассивации материала с модифицированной поверхностью (на 0,8–0,9 В) в коррозионно-активных хлоридсодержащих средах и способствует увеличению устойчивости поверхностных слоев к разрушению в виде питтинга, пятен, микротрещин.

12. Влияние размеров частиц дисперсной фазы в суспензиях и золях оксидированных субмикронных и нанопорошков металлов на протекание электродных процессов определяется закономерностями массопереноса частиц из приэлектродного пространства к поверхности электрода и проявляется на вольтамперограммах в виде многочисленных максимумов тока контактной природы в широком интервале потенциалов. При уменьшении диаметра частиц дисперсной фазы от субмикронного ($d=500$ нм) до наноразмерного ($d=20$ нм) диапазона происходит возрастание коэффициента диффузии в ≈ 25 раз, что приводит к качественному изменению формы вольтамперограмм от пилообразной к сглаженной, характерной для истинных растворов. Влияние дисперсного состава золь на особенности протекания электродного процесса подтверждено расчетами концентрационных профилей частиц различного размера на основе модели нестационарной полубесконечной диффузии к поверхности электрода.

13. На основе экспериментальных данных и результатов моделирования влияния размеров частиц металлов на кинетику их окисления предложена физико-химическая модель, учитывающая особенности формирования и развития реакционной поверхности, роста зародышей фазы продукта реакции и его структуры, макрокинетического режима процесса. Установлено, что при переходе от микронного к субмикронному диапазону с $d < 0,5$ мкм происходит нивелирование закономерностей протекания процесса окисления, размерные зависимости кинетических констант (k , E_a) выходят на насыщение. Соответствие результатов расчетов и экспериментальных данных позволило установить общий характер влияния размерного фактора на кинетику окисления металлов различной природы.

14. В качестве критериев, позволяющих охарактеризовать реакционную способность металлических порошков с различным дисперсным составом, предложено использовать экспериментально определяемые по данным термоанализа величины температур начала окисления, температурных интервалов полного окисления, максимальных значений скорости окисления и температур их достижения, отношения констант скорости процесса при прочих равных условиях. Разработаны Государственные стандартные образцы для аттестации нанопорошков металлов «Тепловой эффект окисления нанопорошков металлов» ГСО № 9458-2009, «Степень окисленности нанопорошков металлов» ГСО № 9459-2009, «Температура начала окисления нанопорошков металлов» ГСО № 9460-2009, «Относительное содержание размерных фракций нанопорошка алюминия в диапазоне 50–500 нм» ГСО № 9461-2009; методика измерения теплового потока при горении нанопорошков металлов МИ 109-2011 и прибор для измерения мощных тепловых потоков «Термомет-1», утвержденные Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. **Korshunov, A.V.** Voltammetry of metallic powder suspensions on mercury electrodes / **A.V. Korshunov, M. Heyrovsky** // *Electroanalysis*. – 2006. – V. 18, № 4. – P. 423–426.
2. **Коршунов, А.В.** Электрохимическое поведение электровзрывных ультрадисперсных порошков меди / **А.В. Коршунов, А.П. Ильин** // *Физика и химия обработки материалов*. – 2007. – № 3. – С. 70–76.
3. **Korshunov, A.V.** Electrolytic processes in various degrees of dispersions / **A.V. Korshunov, M. Heyrovsky, S. Bakardjieva, L. Brabec** // *Langmuir*. – 2007. – V. 23, № 3. – P. 1523–1528.
4. **Коршунов, А.В.** Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами / **А.В. Коршунов, Е.Б. Голушкова, Д.О. Перевезенцева, А.П. Ильин** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2008. – Т. 312, № 3. – С. 5–10.
5. **Коршунов, А.В.** Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе / **А.В. Коршунов, А.П. Ильин** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2008. – Т. 313, № 3. – С. 3–13.
6. **Коршунов, А.В.** Влияние состояния оксидно-гидроксидной оболочки на реакционную способность наночастиц алюминия / **А.В. Коршунов, А.П. Ильин** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2008. – Т. 312, № 3. – С. 11–15.
7. **Korshunov, A.V.** Electrochemical behavior of copper metal core/oxide shell ultrafine particles on mercury electrodes in aqueous dispersions / **A.V. Korshunov, M. Heyrovsky** // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – V. 629, № 1–2. – P. 23–29.
8. **Ильин, А.П.** Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов / **А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 35–40.
9. **Коршунов, А.В.** Окисление нанопорошков меди при нагревании на воздухе / **А.В. Коршунов, А.П. Ильин** // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82, № 7. – С. 1068–1075.
10. **Коршунов, А.В.** Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе / **А.В. Коршунов** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 5–11.
11. **Korshunov, A.V.** Dispersion of silver particles in aqueous solutions visualized by polarography/voltammetry / **A.V. Korshunov, M. Heyrovsky** // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54, № 26. – P. 6264–6268.
12. **Ильин, А.П.** Структурно-энергетическое состояние нанопорошков металлов и проблемы их аттестации / **А.П. Ильин, Г.В. Шувалов, И.В. Клековкин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова** // *Измерительная техника*. – 2009. – № 10. – С. 59–63.
13. **Коршунов, А.В.** Закономерности взаимодействия порошков алюминия с азотом / **А.В. Коршунов** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2010. – Т. 316, № 3. – С. 17–23.

14. *Korshunov, A.V.* Voltammetry of aluminum nanoparticles in aqueous media with hanging mercury drop electrode / *A.V. Korshunov, M. Heyrovsky* // *Electroanalysis*. – 2010. – V. 22, № 17–18. – P. 1989–1993.
15. *Коршунов, А.В.* Влияние дисперсного состава золей серебра и золота на их электрохимическую активность / *А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Т.В. Коновчук, Е.В. Миронец* // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 6–13.
16. *Коршунов, А.В.* Кинетика окисления электровзрывных нанопорошков алюминия при нагревании в воздухе / *А.В. Коршунов, А.П. Ильин, Н.И. Радишевская, Т.П. Морозова* // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84, № 9. – С. 1728–1736.
17. *Коршунов, А.В.* Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании в воздухе / *А.В. Коршунов* // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 5–11.
18. *Ильин, А.П.* Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике / *А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова* // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2011. – Т. 319, № 4. – С. 5–9.
19. *Коршунов, А.В.* Влияние дисперсности порошков алюминия на закономерности их взаимодействия с азотом / *А.В. Коршунов* // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85, № 7. – С. 1308–1316.
20. *Korshunov, A.V.* Voltammetry of aqueous aurochloric acid with hanging mercury drop electrode / *A.V. Korshunov, B. Yosypchuk, M. Heyrovsky* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 2011. – V. 76, № 7. – P. 929–936.
21. *Коршунов, А.В.* Особенности окисления субмикрочастиц титана при нагревании в воздухе / *А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка, Т.П. Морозова, О.Н. Лыкова* // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 10–16.
22. *Коршунов, А.В.* Кинетика формирования частиц дисперсной фазы золей золота / *А.В. Коршунов, Г.В. Кашкан, Х.Т.Т. Нгуен, Ш.В. Зьонг* // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 12–18.
23. *Коршунов, А.В.* Закономерности окисления электровзрывного нанопорошка никеля / *А.В. Коршунов* // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84, № 7. – С. 1057–1064.
24. *Божко, П.В.* Электрохимическое поведение пластически деформированного титана в растворах серной кислоты / *П.В. Божко, А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка* // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 17–24.
25. *Коршунов, А.В.* Кинетика окисления электровзрывного нанопорошка железа при нагревании в воздухе / *А.В. Коршунов* // *Химическая физика*. – 2012. – Т. 31, № 5. – С. 27–35.
26. *Коршунов, А.В.* Реакционная способность субмикрочастиц титана. I. Закономерности окисления при нагревании в воздухе / *А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка, Т.П. Морозова, О.Н. Лыкова* // *Перспективные материалы*. – 2012. – № 4. – С. 5–12.
27. *Божко, П.В.* Реакционная способность субмикрочастиц титана. II. Электрохимические свойства и коррозионная стойкость в растворах серной

- кислоты / *П.В. Божко, А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка* // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 13–20.
28. **Коршунов, А.В.** Особенности дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов / **А.В. Коршунов** // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 320, № 3. – С. 9–16.
29. **Коршунов, А.В.** Размерная зависимость параметров структуры частиц электровзрывных порошков металлов / **А.В. Коршунов** // Известия Томского политехнического университета. Химия.– 2012. – Т. 320, № 3. – С. 16–22.
30. *Божко, П.В.* Влияние структуры сплава Zr-1%Nb на его электрохимическое поведение / *П.В. Божко, А.В. Коршунов, Г.П. Грабовецкая, Е.Н. Степанова* // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 320, № 3. – С. 23–31.
31. *Псахье, С.Г.* Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах / *С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.П. Ильин, П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин* // Известия Томского политехнического университета. Химия.– 2012. – Т. 321, № 3. – С. 21–27.
32. **Коршунов, А.В.** Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов / **А.В. Коршунов** // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 320, № 3. – С. 28–36.
33. **Коршунов, А.В.** Особенности электрохимического поведения алюминия с ультрамелкозернистой структурой / **А.В. Коршунов, Е.В. Найденкин, П.В. Абрамова, И.А. Шулепов** // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 321, № 3. – С. 37–41.

Патенты РФ

34. Патент РФ № 2296714 «Способ получения пентаалюминид молибдена» от 10.04.2007 г. / Ильин А.П., **Коршунов А.В.**, Тихонов Д.В.
35. Патент РФ № 2298788 «Способ определения содержания меди и ее оксидов в ультрадисперсных порошках меди» от 10.05.2007 г., G01N31/16 / Ильин А.П., **Коршунов А.В.**
36. Патент РФ № 2424085 «Способ получения газопоглотителя из порошка титана», приор. от 29.03.2010 г. / Ильин А.П., **Коршунов А.В.**, Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В.
37. Патент РФ № 2437968 «Способ получения микрокристаллов нитрида алюминия», приор. от 01.06.2010 г. / Ильин А.П., **Коршунов А.В.**, Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В.
38. Патент РФ № 2428376 «Способ получения нитрида алюминия» от 20.06.2011 г., С01В21/072 / Ильин А.П., Толбанова Л.О., **Коршунов А.В.**, Мостовщиков А.В.
39. Патент РФ № 2428376 «Способ получения нитрида алюминия» от 10.09.2011 г., С01В21/072 / **Коршунов А.В.**, Ильин А.П., Толбанова Л.О., Морозова Т.П.

Кроме перечисленных статей и патентов по теме диссертации опубликованы 44 печатные работы (тезисы докладов и материалы в трудах международных и Всероссийских конференций, семинаров, симпозиумов).