

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**А.П. Ильин, А.В. Коршунов,
Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова**

ДИАГНОСТИКА НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 621.762(075.8)+620.22.(075.8)

ББК 34.39я73

И46

Ильин А.П.

И46 **Диагностика нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 249 с.**

ISBN 5-98298-267-9

Учебное пособие посвящено методам физико-химического анализа нанопорошков и наноматериалов. На основе экспериментальных данных впервые показаны особенности диагностики нанопорошков с помощью традиционных методов. Пособие содержит ряд оригинальных методик, разработанных в НИИ высоких напряжений и в Томском политехническом университете.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии» и предназначено для студентов старших курсов, магистрантов, аспирантов и специалистов в области диагностики нанопорошков и наноматериалов, а также для специалистов в области физики конденсированного состояния вещества.

УДК 621.762(075.8)+620.22.(075.8)

ББК 34.39я73

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической химии

В.В. Козик

Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий отделом газодинамики НИИ ПММ ТГУ,

В.А. Архипов

ISBN 5-98298-267-9

© Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О.,
Толбанова Л.О., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского политехнического
университета, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	8
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	9
ВВЕДЕНИЕ	11
Глава 1. ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ	13
1.1. Методы получения нанопорошков и наноматериалов	13
1.2. Структурные и субструктурные особенности, рентгеновская плотность электровзрывных нанопорошков	18
1.3. Структурно-энергетическое состояние нанопорошка алюминия	28
1.4. Структурный и размерный факторы в физико-химии малых частиц	31
1.4.1. Структурное состояние частиц, полученных с помощью электрического взрыва проводников	32
1.4.2. Избыточная энергия малых частиц и порошков	33
Вопросы и задания к главе 1	34
Список литературы к главе 1	35
Глава 2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	39
2.1. Пикнометрические методы определения плотности	39
2.2. Определение насыпной плотности	44
2.3. Определение плотности утряски	46
2.4. Методы измерения текучести	48
2.5. Методы определения формы и среднего размера	50
2.5.1. Распределение частиц по условному диаметру	52
2.5.2. Рентгеновские методы исследования	53
2.6. Методы определения полной удельной поверхности ультрадисперсных сред	54
2.7. Определение угла естественного откоса	57
2.8. Измерение угла обрушения	59
2.9. Определение коэффициентов внутреннего и внешнего трения	61
2.10. Испытание микротвердости частиц	65
2.11. Испытание порошков на слипаемость	71
2.12. Методы оценки прессуемости	77
2.13. Испытания на спекаемость	81

2.14. Окисление нанопорошков алюминия парами воды	82
Вопросы и задания к главе 2	87
Список литературы к главе 2	88
Глава 3 ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	89
3.1. Дифракционные методы	90
3.1.1. Рентгенография	90
3.1.2. Дифракция нейтронов	91
3.1.3. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	92
3.1.4. Расширенное поглощение рентгеновских лучей	94
3.2. Фотоэлектронная спектроскопия	94
3.3. Электронная микроскопия	94
3.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия	95
3.3.2. Растровая электронная микроскопия	95
3.4. Туннельная микроскопия	96
3.5. Электронный парамагнитный резонанс	100
3.6. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	101
3.7. Сравнение спектральных методов анализа элементов	102
Вопросы и задания к главе 3	104
Список литературы к главе 3	105
Глава 4 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	106
4.1. Спектры поглощения и спектры отражения, виды оптической спектроскопии	107
4.2. Инфракрасная спектроскопия	112
4.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия	115
4.4. Нейтронно-активационный анализ	118
4.5. Масс-спектрометрия	121
4.6. Термический анализ	123
4.6.1. Дифференциально-термический анализ	123
4.6.2. Термогравиметрия	123
4.7. Калориметрия	124
4.8. Вольтамперометрия и полярография	126
4.9. Потенциометрия	131
Вопросы и задания к главе 4	134
Список литературы к главе 4	135
Глава 5 ОРИГИНАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	137
5.1. Термоактивационная спектроскопия нанопорошков $Al_2O_3(Al)$ и $AlN(Al)$	137
5.2. Параметры активности	141

5.3. Экспрессная методика определения металлического алюминия в нитридсодержащих керамических материалах и исходных порошках	144
5.4. Химический анализ содержания связанного азота (метод Кьельдаля)	146
5.5. Электрохимические свойства электровзрывных, энергонасыщенных порошков	147
5.6. Физико-химические характеристики промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием в воздухе	150
5.7. Масс-спектрометрия остаточного взаимодействия нанопорошков алюминия с остаточной атмосферой 0,1–1 Па	160
5.8. Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома в воздухе	162
5.8.1. Характеристики исходных порошков	162
5.8.1.1. Электровзрывной нанопорошок алюминия	162
5.8.1.2. Порошок хрома	167
5.8.2. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома	168
5.8.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома	170
5.8.3.1. Характеристики спеков	170
5.8.3.2. Характеристики дезагрегированных продуктов	172
5.8.3.3. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома	175
5.8.3.4. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома	176
5.8.4. Обработка продуктов горения водой	177
5.8.4.1. Фазовый состав продуктов взаимодействия с водой	177
5.8.4.2. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью	179
5.8.5. Получение спеченных образцов и их характеристики	179
5.8.5.1. Характеристики спеченных образцов	180
5.8.5.2. Структура поверхности спеченных образцов	180
5.9. Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе	183
5.9.1. Характеристики исходного нанопорошка молибдена	183
5.9.2. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена	185
5.9.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена	187
5.9.3.1. Характеристики спеков	187
5.9.3.2. Характеристики дезагрегированных продуктов	188

5.9.3.3. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена	191
5.9.3.4. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена	193
5.9.4. Обработка продуктов горения водой	194
5.9.4.1. Фазовый состав продуктов взаимодействия с водой	194
5.9.4.2. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью	195
5.9.5. Получение спеченных образцов и их характеристики	196
5.9.5.1. Характеристики спеченных образцов	197
5.9.5.2. Структура поверхности спеченных образцов	198
5.9.5.3. Рельеф поверхности и распределение фрагментов его структуры по размерам	199
Вопросы и задания к главе 5	202
Список литературы к главе 5	203
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	206
Список литературы	210
ПРИЛОЖЕНИЕ	211

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие состоит из пяти глав. В нем представлен обзор известных методов диагностики порошков.

В первой главе пособия приведены основы методов диагностики, широко используемых в практике исследований. Во второй, третьей, четвертой главах рассматриваются методы анализа технических и структурных характеристик нанопорошков и наноматериалов и методы определения их химического состава.

В пятой главе приведены оригинальные методики исследования нанопорошков и наноматериалов. В частности, представлены параметры активности нанопорошков и наноматериалов, которые имеют большое практическое значение и позволяют устанавливать идентичность или различие нанопорошков разной природы, определять наличие пирофорности и оценивать пожароопасность и др. Пособие в большей степени содержит оригинальные результаты, методы и методики диагностики нанопорошков, разработанные коллективами лаборатории НИИ высоких напряжений и кафедры общей и неорганической химии Томского политехнического университета. Часть методик анализа нанопорошков являются авторскими и защищены патентами РФ.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов, научных сотрудников, чиновников околонаучной сферы и для преподавателей в области материаловедения и нанотехнологий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АИ – акустические импульсы;
АСМ – атомно-силовой микроскоп;
АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия;
ВА – вольтамперометрия;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДТА – дифференциально-термический анализ;
ЗЭ – запасенная энергия;
ИВА – инверсионная вольтамперометрия;
ИК – инфракрасный;
КМ – керамический материал;
метод БЭТ – метод адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера;
МНПВО – многократно нарушенное полное внутреннее отражение;
НАА – нейтронно-активационный анализ;
НП – нанопорошок;
НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
РКЭ – ртутно-капающий электрод;
РФА – рентгенофазовый анализ;
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
РЭМИ – радиочастотные электромагнитные импульсы;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТГ – термогравиметрия;
УДП – ультрадисперсный порошок;
УФ – ультрафиолетовый;
ЭВП – электрический взрыв проводников;
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

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

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

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

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

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

Запасенная энергия наночастицы – энергия (теплота, электрические потоки, электромагнитное и акустическое излучение), выделяющаяся при нагревании, сжатии или другом воздействии на частицу в результате перехода из метастабильного в стабильное состояние.

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

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

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

Модели строения наночастиц:

- консолидированные кластеры (поликластерная модель);
- слои вещества различной рентгеновской плотности и заряда (слоевая модель).

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

Пленочные структуры – совокупность самой пленки и подложки.

Температура спекания (T_{cn}) – стартовая температура начала тепловыделения и уменьшения площади удельной поверхности. Определяется величиной энергии активации при переходе из метастабильного в стабильное состояние.

Температура в волне спекания ($T_{в.с}$) – температура, достигаемая при спекании, определяющаяся величиной запасенной порожком энергии.

Температура начала окисления ($T_{н.о}$) – температура начала увеличения массы образца.

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

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

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

Среднеповерхностный диаметр пор (\bar{a}_n) – условный диаметр пор, рассчитанный из величины площади удельной поверхности при условии, что все поры одинаковы по диаметру.

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

ВВЕДЕНИЕ

Поступательные тенденции в развитии науки и техники устремлены к снижению энергоемкости, массогабаритных характеристик приборов, машин и механизмов и увеличению их быстродействия. На фоне поступательного развития происходят периоды резкого роста, связанные с ожиданием качественного прорыва и достижения быстрых успехов в технологиях.

С появлением аналитических приборов и способов впервые заметный интерес к малым частицам был отмечен в связи с развитием классического фотографического процесса на основе галогенидов серебра. В период «холодной войны» США проводили активные исследования электрического взрыва проводников (ЭВП) в различных средах. Позже результаты были опубликованы в сборниках под редакцией Чейса. В них были приведены и результаты разрушения проводников с образованием мельчайших частиц. В этот же период в СССР также разрабатывались технологии порошков металлов для решения проблем атомной промышленности. Позже результаты этих разработок были опубликованы коллективом ученых, под руководством И.Д. Морохова. Исследователи ввели новое понятие для порошков – «ультрадисперсные системы». Таким образом, в коллоидной химии была обособлена система «газ – твердое тело», «твердое тело – газ» для металлической твердой фазы.

В 1985–1988 гг. в СССР со стороны руководства страны был проявлен интерес к ультрадисперсным системам: были сформированы отраслевые и министерские программы, закуплено импортное аналитическое оборудование. В 1993 г. немецкий ученый Глейтер предложил все порошки, частицы которых имеют характерный размер ≤ 100 нм, называть нанопорошками (НП).

Сейчас эта область науки находится на этапе накопления экспериментальных результатов и их теоретического осмысления. По мнению ряда ученых, НП и наноматериалы представляют собой новое состояние вещества наряду с газами, жидкостями и т. д. Логично предположить, что новое состояние требует и новых подходов к его диагностике. Огромный прилив специалистов из других областей науки и техники существенно усложнил проблемы диагностики из-за их попыток приобщить свои методы к анализу наноматериалов.

Проблемы диагностики порошков и, особенно, НП весьма актуальны в настоящее время, когда нанотехнологии, наноматериалы и НП считаются главными направлениями в машиностроении, ракетной технике, экологии, биологии, медицине и т. д. Сейчас можно констатировать, что часть известных методов диагностики не пригодна, другая часть требует адаптации к наноматериалам, а значительная часть характеристик может быть определена только с помощью новых методов, отражающих свойства веществ в наносостоянии.

Глава 1

ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ

1.1. Методы получения нанопорошков и наноматериалов

Физико-химические свойства НП определяются способом и условиями их получения. В настоящее время разработано большое количество методов получения НП, которые, с одной стороны, во многом дополняют друг друга, а с другой – вступают в определенную конкуренцию. Основные методы получения НП металлов и химических соединений могут быть сведены к двум процессам: формированию малых частиц из атомов, молекул, кластеров и диспергированию массивных тел [1–3].

Методы получения НП можно также разделить на две группы: физические (метод газовой конденсации, лазерный, высокоэнергетическое разрушение) и химические (плазмохимический, термический синтез, термическое разложение) [1]. Деление носит условный характер, т. к. практически все физические методы включают в себя значительный химический компонент.

Метод газовой конденсации основан на физических процессах испарения исходного вещества и последующей конденсации конечного продукта [4]. Для испарения материала применяются электропечи, индукционные нагреватели, плазменные струи, электронные пушки, лазеры, ударные волны. Осаждение нанодисперсных частиц осуществляется в потоке разреженного инертного газа либо в газовом потоке при атмосферном давлении. Размер частиц зависит от вида инертного газа, температуры, способа нагревания, вида испаряемого материала, расстояния от нагревателя до стенок камеры.

Конструкции установок для получения НП по методу испарения-конденсации, их технико-экономические показатели, а также физика процесса конденсационного роста в значительной степени зависят от давления парогазовой смеси в области конденсации. Поэтому различают метод вакуумной конденсации и метод испарения-конденсации при атмосферном или повышенном давлении [3].

Теория конденсационных методов изложена во многих работах [5, 6]. Первые работы по получению НП методом испарения-конденсации

при повышенном давлении были начаты в 1959 г. [7]. На основе этих работ на предприятии «Красная звезда» Минатома РФ было организовано производство НП.

Достоинством конденсационных методов является возможность получения довольно чистых НП, кластеров металлов и химических соединений. Химическая чистота продукта в этом случае определяется только чистотой исходного сырья. Однако эти методы характеризуются низкой производительностью и большими энергозатратами.

К методам высокоэнергетического разрушения относятся размол, механосинтез и детонационная обработка.

Обычный размол (диспергационный метод) сравнительно редко используют для получения НП, поскольку существует некоторый предел размальваемости, отвечающий достижению своеобразного равновесия между скоростями разрушения частиц и их агломерацией [6]. Даже при размоле хрупких материалов диаметр частиц обычно бывает не ниже 100–500 нм. Кроме того, в процессе размола происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

Механосинтез является развитием метода обычного размола. Образование химических соединений в процессе размола связано как с интенсивной генерацией новых активных поверхностей и глубоким перемешиванием, что обеспечивает интенсификацию диффузионных процессов, так и с экзотермическим характером реакций взаимодействия металлов с неметаллическими компонентами (углеродом, бором, азотом) [8]. Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Размер частиц в получаемых порошках может составлять от 200 до 5–10 нм при использовании жидкостей. Достоинство метода механосинтеза состоит в возможности получения легированных и композитных порошков и использования некондиционного сырья. Недостатками метода является загрязнение продукта за счет так называемого натирания примесей и окисления, невозможность получения мелких порошков металлов.

Высокой производительностью отличается способ получения НП детонационной обработкой (синтез в ударных волнах и дробление) [8].

Слой исходного материала подвергается ударноволновому воздействию от контактного заряда взрывчатого вещества, вследствие чего происходит динамический нагрев, сжатие, последующая разгрузка и разлет. За фронтом ударной волны при взрыве реализуются термодинамические параметры, достаточные или для перевода исходного вещества в жидкое и, частично, в парообразное состояние, или для осуществления кристаллических фазовых переходов.

Варьирование различных параметров синтеза (объем взрывной камеры, тип применяемого взрывчатого вещества, количество и свойства исход-

ного порошка, химический состав атмосферы) позволяет получать широкий спектр нанодисперсных керамических материалов (КМ) и их смесей: алмазы, оксиды алюминия, магнезия, титана и др. [9]. К недостатку данного способа можно отнести высокие требования к технике безопасности, техническую трудность улавливания продуктов, загрязненность конечных продуктов сажей и другими продуктами детонации взрывчатых веществ.

Плазмохимический синтез является одним из наиболее распространенных химических методов получения НП. Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до $(6-8) \cdot 10^3$ К), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Для получения НП большое значение имеют термодинамические и теплофизические условия, при которых осуществляется процесс конденсации паров, образованных в результате химической реакции, т. к. именно этот процесс определяет форму, средний размер и распределение частиц по размерам.

Для получения НП используют как дуговые плазмотроны, так и высокочастотные генераторы плазмы. Дуговые плазмотроны более производительны и доступны, однако высокочастотные и сверхвысокочастотные установки обеспечивают больший выход чистых синтезируемых продуктов. С помощью плазмохимического синтеза получают НП металлов и разнообразных химических соединений: оксидов, карбидов, нитридов и др. [1, 3].

К преимуществу плазмохимического синтеза можно отнести высокую производительность, к недостаткам – энергоемкость, многостадийность, широкую область распределения частиц по размерам, а также большое содержание примесей в порошке [10, 11], связанное с длительным контактом целевого порошка с продуктами разложения.

Электроэрозийный способ получения НП сочетает свойства плазмохимического синтеза и высокоэнергетического разрушения [12, 13]. Сущность этого метода получения НП состоит в следующем: в ванну с жидкостью, которая снабжена двумя электродами, загружают крупнодисперсный металлический порошок. К электродам подводят переменное напряжение, величина которого выбирается таким образом, чтобы между частицами металла, расположенными на дне ванны, возникли искровые разряды. В момент пробоя часть материала частицы испаряется. После его затухания полученные пары конденсируются на поверхности газового пузыря в жидкости, окружающей область разряда. Следующий разряд, возникающий через промежуток времени, который определяется частотой подаваемого напряжения, обычно идет по другому пути. Благодаря этому все частицы засыпанного исходного порошка измельчаются. В зависимости от рода жидкости, в которой происходит электроискровое диспергирование, можно получать порошки металлов, оксидов, карбидов и др.

Достоинством данного метода является относительная простота устройства реактора электроэрозионного диспергирования и возможность использования отходов производства. Недостатки метода заключаются в широком диапазоне распределения частиц по размерам и в недостаточной чистоте получаемого продукта.

Одним из способов получения НП, основанных на воздействии концентрированных потоков энергии на вещество, является лазерный синтез. Сам метод испарения вещества излучением лазера с последующей конденсацией пара известен давно [14]. Однако из-за низкой производительности и высоких затрат энергии этот способ получения НП нашел применение лишь в опытных производствах [1, 15].

Основная часть потерь энергии связана с поглощением и рассеиванием излучения плазмой и парами испаряемого материала над поверхностью мишени. Использование импульсных лазеров позволяет существенно увеличить производительность и снизить потери энергии за счет уменьшения длительности излучения и повышения частоты следования импульсов. При этом происходит более эффективный вынос паров из горячей зоны и обеспечивается уменьшение размеров частиц [16]. Однако возможность изменения параметров импульса излучения (длительности и формы) остается сложной и дорогостоящей задачей для лазерных установок. С этой точки зрения для получения НП более предпочтительным является использование импульсных ускорителей электронов [17], т. к. в них относительно просто можно изменять энергию и длительность импульса, а также частоту повторения импульсов.

Метод ЭВП пригоден для приготовления не только металлов в сверхтонком состоянии, но и некоторых химических соединений [18].

Метод ЭВП сочетает в себе признаки диспергационных методов (проводник разрушается под действием электрического тока) и методов испарения-конденсации (значительная часть материала проводника в процессе электровзрыва переходит в газообразное состояние. Причем доля металла, перешедшего в пар, зависит от величины введенной в проводник энергии).

ЭВП как метод диспергирования металлов характеризуется следующими особенностями [19–21]:

- время взрыва составляет 10^{-5} – 10^{-8} с;
- величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг;
- температура в момент взрыва может достигать значения 10^4 К и выше, давление 10^9 Па;
- скорость разлета продуктов составляет 1–5 км/с;
- одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия;

- частицы формируются как за счет конденсации паровой фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла;
- увеличение вводимой в проводник энергии приводит к возрастанию доли металла, перешедшего в парообразное состояние, но получение чисто паровой фазы считается невозможным.

Достоинством электровзрывной технологии является ее универсальность – возможность получения НП металлов, сплавов, интерметаллидов и химических соединений с неметаллами на одном и том же оборудовании, экологическая безопасность.

Максимальный выход порошков по алюминию составляет 50 г/ч при производстве на одной установке.

Принципиальная схема установки для производства НП показана на рис. 1.1. Установка работает следующим образом: от высоковольтного источника питания (1) заряжается емкостный накопитель энергии (2). Механизм подачи проволоки (3) обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки (4) в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода (5) срабатывает коммутатор (6), происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе (7). Очищенный от порошка газ с помощью вентилятора (8) подается обратно в камеру (9). Объем камеры перед работой вакуумируется, а затем заполняется требуемой газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газовой снабжения (10).

В качестве газовой атмосферы при производстве порошков металлов, сплавов и интерметаллидов используются инертные газы, преимущественно аргон. Порошки, полученные в инертной среде, являются пиррофорными, т. е. воспламеняются при контакте с воздухом. Их пассивацию проводят медленным окислением компонентами воздуха или нанесением специального покрытия на поверхность частиц. Следует отметить, что свойства электровзрывных НП в сильной степени зависят не только от электрических параметров их получения, но и от условий пассивирования.

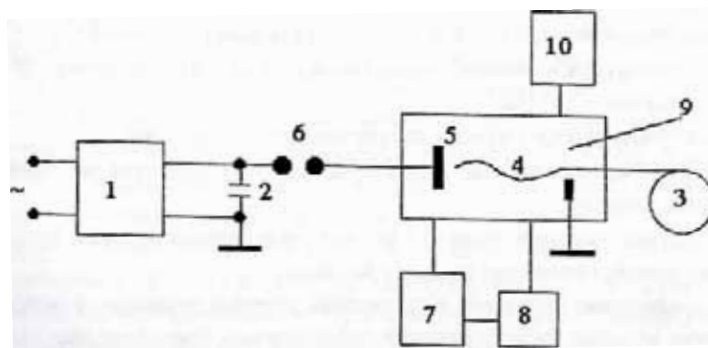


Рис. 1.1. Принципиальная схема установки для производства НП металлов методом ЭВП

Для получения порошков соединений металлов с неметаллами (оксидов, нитридов, карбидов и др.) взрывная камера заполняется химически активным газом. Выход химических соединений регулируется в широком диапазоне значений, что дает возможность получать композиционные НП со сложным составом отдельных частиц.

Анализ реализованных возможностей получения НП методом ЭВП позволил выделить следующие процессы [22].

1. Получение НП металлов с пониженной рентгеновской плотностью. При электровзрыве металлов, не обладающих полиморфизмом (алюминий, медь), происходит смещение атомов в кристаллической решетке относительно их положения равновесия. Например, для алюминия рентгеновская плотность понижена в среднем на 0,2 %, что соответствует нагреву массивного алюминия на 70 °С. При ЭВП из металлов, обладающих полиморфизмом (вольфрам, титан, железо), формируются высокотемпературные модификации, имеющие пониженную рентгеновскую плотность (β -W, β -Ti, γ -Fe).

2. Получение НП сплавов Fe-Ni, Pb-Sn, Cu-Zn. НП при этом имеют сложный фазовый состав, зависящий от величины введенной в проводник энергии. Наблюдается обогащение поверхностных и приповерхностных слоев частиц более легколетучим компонентом.

3. Получение интерметаллидов. При совместном электровзрыве алюминиевых и медных проводников формируются интерметаллиды Cu_9Al_4 и CuAl_2 . Максимальный выход интерметаллидов наблюдается при нулевом расстоянии между проводниками. При электровзрыве алюминиевых и железных проводников были получены интерметаллиды FeAl , Fe_3Al .

4. Получение карбидов металлов при ЭВП из вольфрама, титана, тантала в углеводородсодержащих средах.

5. Получение НП оксидов и нитридов металлов при ЭВП (алюминий, титан, медь) в химически активных средах, содержащих кислород и азот, соответственно, а также НП композитов, например $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}$.

1.2. Структурные и субструктурные особенности, рентгеновская плотность электровзрывных нанопорошков

С целью более детального изучения структурного состояния НП алюминия определяли размер элементарной ячейки (структуру), тонкую структуру кристаллической решетки (субструктуру), рентгеновскую плотность порошков.

Эксперименты выполнялись по стандартным методикам рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием фильтрованного излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ трубки БСВ-19. Запись рентгеновского профиля проводили в режиме непрерывного сканирования со скоростью вращения гониометра 0,25–0,50 град/мин [23].

Для определения параметров элементарной ячейки в качестве аналитических линий были выбраны рефлексы от плоскостей с индексами Миллера (400), (331), (422) и величинами межплоскостных расстояний соответственно 1,0124; 0,9289; 0,8622 Å [24].

Расчет параметров элементарной ячейки выполнялся по квадратичной форме для кристаллов кубической сингонии:

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / (4d^2) \cdot (h^2 + k^2 + l^2), \quad (1.1)$$

где θ – угол отражения; λ – длина волны используемого излучения; d – параметр элементарной ячейки; h, k, l – индексы отражения, с привлечением аналитической экстраполяции к $\theta = 90$ методом наименьших квадратов (метод Когена).

Через ряд преобразований квадратичной формы пришли к нормальным уравнениям

$$A_0 \sum_1^i \alpha_i^2 + D \sum_1^i \alpha_i \delta_i = \sum_1^i \alpha_i \sin^2 \theta_i; \quad (1.2)$$

$$A_0 \sum_1^i \alpha_i^2 \delta_i + D \sum_1^i \delta_i^2 = \sum_1^i \delta_i \sin^2 \theta_i, \quad (1.3)$$

где $\alpha_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$; \sum_1^i – сумма квадратов индексов всех линий, используемых при расчете; $\delta_i = 10 \sin^2(2\theta_i / \theta_i)$ – для линий в большом интервале углов; A_0 и D – постоянные; i – каждая интерференционная линия.

Из системы уравнений необходимо найти A_0 . Т. к. $A_0 = \lambda^2 / (4\lambda^2)$, можно определить параметр элементарной ячейки α . Точность определения параметра элементарной ячейки по данной методике составляет $\pm 0,0002$ нм.

Исследования показали, что наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки НП алюминия по сравнению с АСД-4 (0,40502 нм) и алюминием в массивном состоянии (0,40496 нм).

Причем это увеличение зависело от природы газовой среды следующим образом:

$$\text{Al}(\text{H}_2) - 0,40515 - 0,40519 \text{ нм};$$

$$\text{Al}(\text{Ar}) - 0,40507 - 0,40518 \text{ нм};$$

$$\text{Al}(\text{Xe}) - 0,40523 \text{ нм}.$$

Предполагается, что увеличение параметра решетки исследуемых порошков может быть связано с внедрением в них инертных газов и во-

дорода (среда получения), с повышенной дефектностью при высоких скоростях охлаждения в процессе ЭВП.

Кроме того, обнаружена зависимость роста параметра решетки при увеличении степени дисперсности порошка (рис. 1.2). При этом для НП алюминия с более низкой площадью удельной поверхности ($8,0-16,0 \text{ м}^2/\text{г}$) изменения параметра решетки менее заметны как для образцов, полученных в водороде, так и для образцов, полученных в аргоне. И, напротив, для более дисперсных образцов (площадь удельной поверхности $14,0-20,0 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается заметный рост параметра решетки.

Резкое увеличение параметра решетки (понижение плотности) для НП дисперсностью $< 0,15 \text{ мкм}$ ($S_{\text{уд}} > 14,0-16,0 \text{ м}^2/\text{г}$) связано с более жесткими условиями формирования частиц (повышением вводимой энергии).

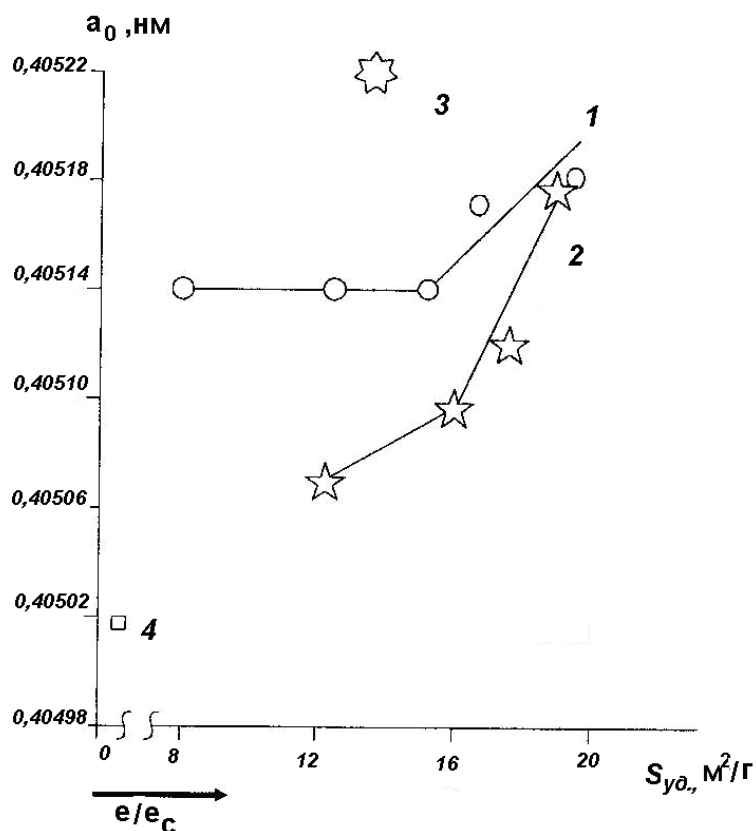


Рис. 1.2. Зависимость параметра решетки металлического алюминия в образцах НП от площади удельной поверхности (вводимой энергии) [2]:
 1 – алюминий получен в среде водорода; 2 – алюминий получен в среде аргона;
 3 – алюминий получен в среде ксенона; 4 – алюминий АСД-4 (эталон)

Особенности тонкой кристаллической структуры НП алюминия определялись методом аппроксимации, основным параметром в котором является ширина (полуширина) линии на дифрактограмме. Аппроксимирующей функцией профиля дифракционной линии для определе-

ния величины истинного физического уширения (β) была выбрана функция $e^{-\alpha \cdot X^2}$ (распределение Гаусса), которая достаточно хорошо передает форму дифракционной кривой [23].

Методика определения β при рентгеновской дифракции поликристаллов предусматривает обязательное применение эталона (с целью устранения инструментального уширения), который должен отвечать определенным требованиям. Эталон необходимо приготавливать из того же вещества, что и исследуемые образцы. Это хорошо отожженный в вакууме образец с размерами областей когерентного рассеяния $> 0,15$ мкм и свободный от микроискажений [25]. В случае НП алюминия изготовить совершенный эталон из него довольно трудно. Во-первых, порошки склонны к окислению даже в глубоком вакууме: при нагревании до 350–400 °С они работают как эффективные газопоглотители [26]. Во-вторых, в процессе отжига даже в сверхвысоком вакууме при тех же примерно температурах наблюдается спекание и укрупнение частиц порошка [27]. В связи с этим в качестве эталона был выбран порошок алюминия марки АСД-4 с размером частиц 10 мкм.

Выбор эталона (табл. 1.1) обусловлен значением ширины (полуширины) дифракционной линии (для АСД-4 она минимальна) [28].

Таблица 1.1

Полуширина линии B (ν), 10^{-3} рад

Индексы плоскости	Порошки алюминия								
	Образцы сравнения			Электровзрывные					
	АСД-4	СТП УДА-Г	СТП УДА-К	1	2	3	4	5	6
111	4,42	4,88	5,91	6,13	5,81	6,07	6,05	4,49	5,71
222	3,54	7,05	9,11	8,81	8,90	9,18	7,05	7,99	9,03

Количественная характеристика структуры «ширина рентгеновской интерференционной линии» определяет степень дефектности порошков. По ее величине, согласно аппроксимирующей функции $e^{-\alpha \cdot X^2}$ с учетом эталона, расчет истинного физического уширения β был выполнен по формуле

$$\beta = \sqrt{B^2 - \nu^2} \quad (\text{распределение Гаусса}), \quad (1.4)$$

где B – экспериментально найденная ширина образца, рад; ν – ширина линии стандарта (эталона), рад.

Найденное таким образом истинное физическое уширение позволяет определить тонкую кристаллическую структуру НП алюминия: раз-

мер блоков мозаики (или областей когерентного рассеяния ($D_{окр}$)), величину микронапряжений и плотность дислокаций.

Учитывая одновременное влияние мелкодисперсности и микроискажений на уширение линий в изучаемых образцах, размеры блоков $D_{окр}$ и микроискаженность при использовании пары рентгеновских линий в разных порядках, отражения находили графоаналитическим расчетом из зависимости $\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2$ от $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$ по уравнению

$$\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{D_{окр}^2} + \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2. \quad (1.5)$$

Прямую $\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$ экстраполировали до пересечения с осью координат. Отрезок на оси координат, соответствующий $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$, определяет величину $\frac{1}{D_{окр}^2}$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает значение $\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2$.

Величина уширения β – другая физическая характеристика исследуемого материала – плотность дислокаций. Рентгеноструктурное исследование плотности дислокаций основано на квадратичной зависимости плотности дислокаций p от истинного физического уширения линий β [28]:

$$p = a\beta^2, \quad (1.6)$$

где a – коэффициент, зависящий от упругих свойств материала, характеристик дислокаций (вектора Бюргеса) и др.

Для металлов с кубической решеткой (Al, W, Mo, Fe) величина коэффициента a приблизительно равна $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Калориметрические исследования показали, что пластически деформированный металл может максимально сохранить $\sim 10\%$ энергии, затраченной на деформацию. Основная доля энергии остаточной деформации обусловлена так называемыми статическими искажениями структуры [28]. Статические искажения (дефекты 3-го рода) связаны со смещением атомов от положения равновесия, что вызывает относительное уменьшение интенсивности рентгеновских линий. Их влияние на интенсивность аналогично влиянию тепловых колебаний. Ослабление интенсивностей интерференционных линий вследствие тепловых колебаний характеризуется температурным множителем [29]:

$$\frac{J_T}{J_{T=0}} = e^{-2M}, \quad (1.7)$$

для кубической решетки:

$$M = 8/3\pi^2 U_g^2 (\sin \theta / \lambda)^2, \quad (1.8)$$

где U_g^2 – средние квадратичные (динамические) смещения атомов из нормального положения и зависят только от температуры.

Аналогично для статических искажений с использованием эталона имеем:

$$J'_{hkl} = J_{hkl} e^{-2K}, \quad (1.9)$$

где J'_{hkl} и J_{hkl} – интенсивности линий исследуемого и эталонного образцов соответственно, а множитель e^{-2K} учитывает ослабление интенсивностей из-за статических искажений:

$$K = 8/3\pi^2 \cdot U_{стат}^2 (\sin \theta / \lambda)^2, \quad (1.10)$$

где $U_{стат}$ – среднее квадратичное отклонение статических смещений атомов из равновесных положений (тепловые колебания учтены в значении J_{hkl}).

Статические искажения оказывают существенное влияние на химические свойства вещества. Считается, что причиной пирофорности порошков железа, полученных рядом способов, является именно наличие статических искажений [24]. Наличие заметных статических напряжений сопровождается значительным повышением реакционной способности вещества. Вещество оказывается как бы нагретым до температуры, при которой $U_{тепл}^2 = U_{стат}^2$ для обычной температуры.

Исследование статических искажений, проводимое с помощью рентгенографии, основано на определении среднеквадратичных смещений атомов U^2 из отношения интегральных интенсивностей одной и той же линии (hkl) – J_1 и J_0 [23] по выражению

$$U^2 = \frac{3 \cdot \alpha_0^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)} \cdot \ln \frac{J_1}{J_0}, \quad (1.11)$$

где α_0 – параметр решетки, нм.

Размер блоков мозаики и микроискажения (напряжение 2-го рода) кристаллической решетки находили по уширению интерференционных линий (111), (222), а среднеквадратичные смещения атомов относительно положения равновесия – по интегральной интенсивности интерференционных максимумов (222). Плотность дислокаций оценивается по уширению линии (222).

Результаты исследования состояния кристаллической решетки НП алюминия приведены в табл. 1.2 [24]. Анализ результатов исследований тонкой кристаллической структуры НП алюминия показал, что увеличение дисперсности порошка способствует уменьшению напряжений 2-го рода и росту напряжений 3-го рода, укрупнению блоков мозаики, понижению плотности дислокаций кристаллов и, как следствие, понижению рентгенометрической плотности.

Таблица 1.2

Параметры кристаллической решетки

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Параметр решетки a , нм	Понижение рентгеновской плотно- сти $-\Delta\rho_r, \%$	Напряжение 2-го рода $\Delta a/a * 10^{-3}$	Размер блоков мозаики $D_{\text{окр}}, \text{ нм}$	Напряжение 3-го рода $\sqrt{\delta U^2_{\text{смещ}}}, \text{ нм}$	Смещение атомов из положения равновесия, %	Плотность дислокаций $\rho * 10^{10}, \text{ см}^{-2}$
№ 1	19,0	0,40518	0,20	0,92	48,1	0,015	3,78	7,70
№ 2	16,0	0,40514	0,17	1,32	37,0	0,014	3,45	10,50
№ 3	14,4	0,40515	0,18	1,52	32,0	0,012	3,00	13,30
№ 4	8,0	0,40515	0,18	2,80	18,8	0,006	1,38	21,50

Характерными изменениями параметров субструктуры, таким образом, при увеличении дисперсности порошка можно объяснить запасание энергии НП алюминия (0,6–1,2 кДж/моль) за счет понижения его рентгеновской плотности на 0,12–0,21 % [25] (рис. 1.3). К таким параметрам, в первую очередь, можно отнести значительную поверхность порошка и напряжения 3-го рода. В то же время напряжения 2-го рода и плотность дислокаций уменьшаются с ростом дисперсности, а $D_{\text{окр}}$ увеличиваются.

Таким образом, частицы меньшего размера, по рентгеновским данным ($D_{\text{окр}}$, напряжения 2-го рода, плотность дислокаций), лучше окристаллизованы – имеют более совершенную кристаллическую структуру, чем более крупные частицы. Увеличение смещения атомов из положения равновесия с ростом дисперсности можно объяснить особенностями технологии получения: с уменьшением размера (массы) частиц, по видимому, увеличивается скорость охлаждения при ЭВП, что приближает металл к стеклообразному состоянию [30]. Это предположение подтверждается и другими экспериментальными данными: увеличением фона на рентгенограммах с ростом дисперсности.

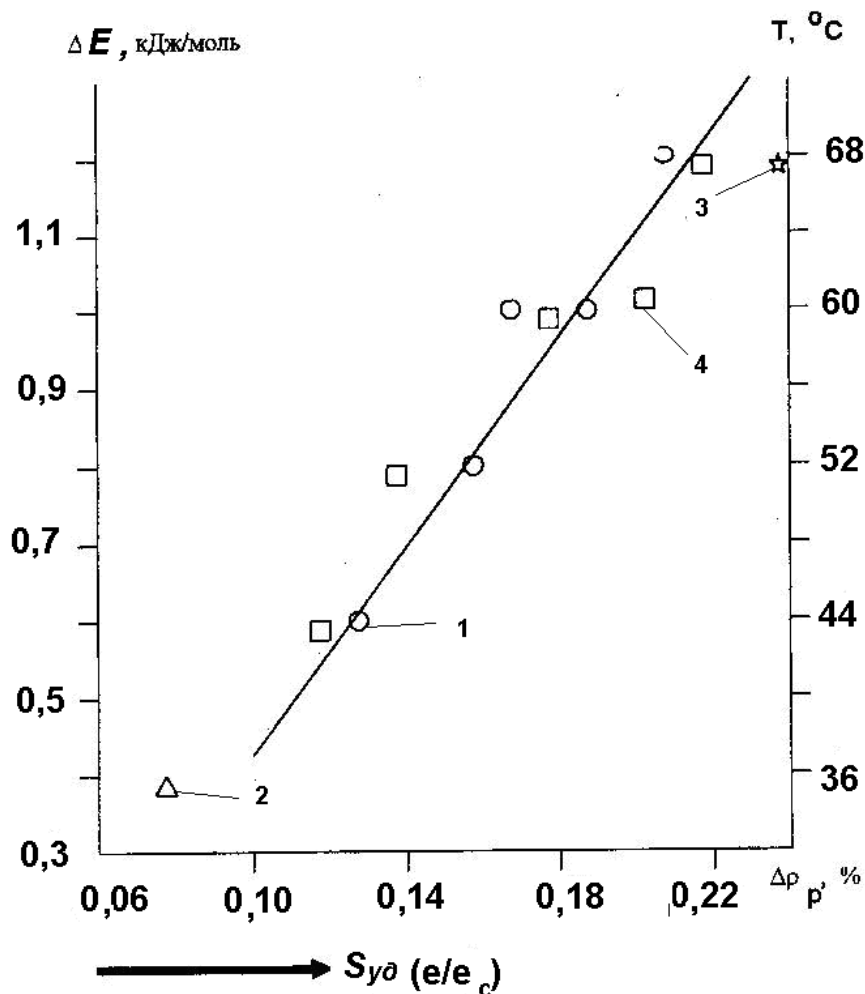


Рис. 1.3. Величины избыточной запасенной энергии (температуры) НП алюминия, соответствующие понижению рентгеновской плотности металлического алюминия в частицах:
 1 – алюминий получен в среде водорода; 2 – алюминий получен в среде аргона;
 3 – алюминий получен в среде ксенона; 4 – алюминий АСД-4 (эталон)

Рентгеновская плотность определена по формуле [23]

$$\rho_p = 1,6604 Mn / V, \quad (1.12)$$

где M – молекулярная масса вещества; n – число формульных единиц; V – объем элементарной ячейки.

По данным рентгеноструктурного анализа, НП алюминия обладают пониженной рентгеновской плотностью (2,6925–2,6957 г/см³) по сравнению с плотностью алюминия АСД-4 (эталона) – 2,6967 г/см³ и компактного алюминия – 2,6990 г/см³. С увеличением дисперсности порошка рентгеновская плотность НП алюминия снижается. Так, например, изменение параметра частиц НП алюминия водородного с 0,29 до 0,11 мкм привело к понижению плотности вещества с 0,18 до 0,21 % (рис. 1.4, табл. 1.3).

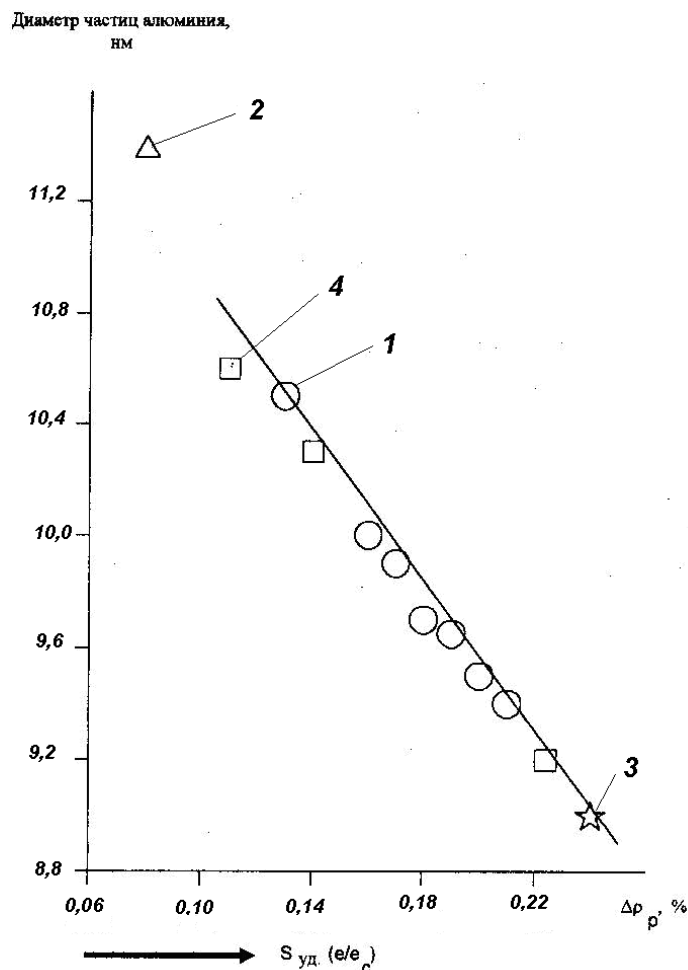


Рис. 1.4. Размеры частиц НП алюминия, соответствующие величине понижения рентгеновской плотности металлического алюминия в частицах:

*1 – алюминий получен в среде водорода; 2 – алюминий получен в среде аргона;
3 – алюминий получен в среде ксенона; 4 – алюминий АСД-4 (эталон)*

Понижение плотности вещества определяет частично запасенную энергию, которая по величине плотности соответствует энергии нагретого вещества в массивном состоянии (табл. 1.4). Структурно-энергетическое состояние НП алюминия соответствует нагреву примерно до 70 °С (рис. 1.3), что может сильно повлиять на кинетику химических реакций. Аналогичное понижение рентгеновской плотности вещества наблюдается и для малых частиц (кластеров) диаметром < 10 нм [31]. Понижение плотности вещества экспериментально осуществимо для массивных материалов и дисперсных порошков, полученных в неравновесных условиях. Для НП и кластеров, в т. ч. полученных в равновесных условиях, также характерно понижение плотности. Сравнивая величину понижения рентгеновской плотности для кластеров и экспериментальные значения рентгеновской плотности метаста-

бильных частиц НП алюминия, можно рассчитать предполагаемый размер блоков частицы, построенной из кластеров.

Таблица 1.3

Зависимость состояния структуры НП алюминия от дисперсности

Образец алюминия	S_{yd} , м ² /г	Средне-поверхностный размер, мкм	Параметр решетки a , нм	Рентгеновская плотность, г/см ³	Понижение рентгеновской плотности, %
№ 1	12,8	0,16	0,40507	2,6957	0,12
№ 2	16,6	0,14	0,40510	2,6951	0,14
№ 3	19,0	0,12	0,40518	2,6935	0,20
№ 4	13,0–14,5	0,18	0,40523	2,6925	0,24
№ 5	–	–	0,40596	2,6990	–
№ 6	0,8	10,00	0,40502	2,6967	0,08
№ 7	8,0	0,29	0,40515	2,6941	0,18
№ 8	11,0	0,21	0,40518	2,6935	0,20
№ 9	12,5	0,19	0,40515	2,6941	0,18
№ 10	14,4	0,19	0,40515	2,6941	0,18
№ 11	16,0	0,14	0,40514	2,6943	0,17
№ 12	17,0	0,13	0,40512	2,6947	0,16
№ 13	20,2	0,11	0,40519	2,6933	0,21

На рис. 1.4 приведены данные, отражающие соотношения между экспериментальными значениями понижения рентгеновской плотности электровзрывных НП алюминия и предполагаемыми размерами блоков (частиц) алюминия, рассчитанными по [30], из которых они должны быть построены. Полученные результаты показывают, что исследованные порошки НП алюминия в соответствии с величиной понижения рентгеновской плотности должны быть построены из блоков кластеров с размером 9,0–10,6 нм.

Таблица 1.4

Расчетные значения плотности и запасенной энергии массивного алюминия в зависимости от его температуры [24]

Температура, °С	20	100	400	500	659
Рентгеновская плотность ρ_p , г/см ³	2,699	2,690	2,620	2,590	2,550
Удельная теплоемкость C_p , Дж/(моль·К)	24,350	25,80	31,56	34,59	40,67
Запасенная энергия ΔE , кДж/моль	00,000	2,06	11,99	16,60	25,99

Таким образом, учитывая, что температурный порог взаимодействия кластеров такого размера низок, вероятность существования поли-

кластерной частицы мала. Поэтому механизм и структура стабилизации метастабильного состояния электровзрывных НП не связаны конкретно с размерным фактором.

Электровзрывным НП свойственна дефектная структура с пониженной плотностью, причем у металлов, имеющих полиморфные модификации, в процессе ЭВП стабилизируются кристаллические фазы именно с пониженной плотностью β -W, γ -Fe, γ - или δ -Al₂O₃ и др. Согласно проведенным исследованиям (рентгенофазовому анализу (РФА), химическому и фазовому анализу), электровзрывные НП не сильно отличаются по характеристикам от НП, полученных в равновесных условиях. Наблюдаемые большие величины избыточной энергии, таким образом, связаны с понижением рентгеновской плотности.

1.3. Структурно-энергетическое состояние нанопорошка алюминия

Анализ структурно-энергетического состояния порошков, полученных по электровзрывной технологии, показывает, что в наиболее жестких условиях ЭВП образуются те вещества, которые имеют максимальный удельный объем (пониженную плотность) [17]. Как уже отмечалось, при электрическом взрыве α -железа образуется γ -Fe, α -W, β -W. В случае химического взаимодействия продуктов электрического взрыва и при возможности образования нескольких веществ формируются также вещества с пониженной плотностью, например, при электрическом взрыве алюминия в кислороде образуется преимущественно γ -оксид.

Предположение о стабилизации малых частиц алюминия с пониженной плотностью в противоположность представлению о лапласовом сжатии [32] и повышенной плотности было сформулировано в работе [33]. Согласно проведенным расчетам, понижение плотности является результатом взаимодействия объема и поверхности малых частиц. Результаты расчетов [34] приведены в табл. 1.5.

Для большинства массивных металлов при нагревании наблюдается снижение плотности, т. е. они запасают тепловую энергию за счет увеличения удельного объема. Расчет запасенной энергии для массивного алюминия при различных температурах проводили по известной методике [35] через удельную теплоемкость C_p :

$$\Delta E = C_p \Delta T = \Delta T \int_{T_2}^{T_1} C_p \Delta T, \quad (1.13)$$

$$C_p = a + bT - cT^2 + dT^2 + eT^3. \quad (1.14)$$

Полученные результаты представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.5

*Расчетные значения пониженной плотности
и избыточной запасенной энергии*

Образец алюминия	Число атомов в частице, N	Диаметр частицы, Å	Объемная составляющая избыточной энергии, эВ	Понижение плотности, $\Delta\rho_p$, %	Суммарная запасенная энергия, кДж/моль
№ 1	10	12	1,20	2,74	115,7
№ 2	100	26	0,56	0,93	54,0
№ 3	1000	60	0,26	0,47	25,1
№ 4	10000	123	0,12	0,00	11,6

Таблица 1.6

*Расчетные значения плотности и запасенной энергии
в зависимости от температуры (по данным [29])*

Температура, °С	20	100	400	500	659
Плотность, г/см ³	2,699	2,690	2,620	2,590	2,550
C_p , кДж/моль	24,35	25,80	31,56	34,59	40,67
Запасенная энергия, кДж/моль	00,000	2,06	11,99	16,60	25,99

Рентгеноструктурный анализ исследуемых НП алюминия проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием медной трубки БСВ-19. Съемка образцов проводилась для излучения $Cu_{K\alpha}$, выделенного никелевым фильтром. В качестве эталона использовали розовый кварц. Точность определения параметра элементарной ячейки по методу наименьших квадратов составляла $\pm 0,0002$ Å. Результаты рентгеноструктурного анализа и расчетов приведены в табл. 1.7.

Согласно полученным результатам все изучаемые порошки имеют пониженную рентгеновскую плотность (табл. 1.7). Усредненное структурное состояние алюминия в НП, устойчивое при комнатной температуре, соответствует плотности алюминия в массивном состоянии, нагретого на десятки градусов. Таким образом, частицы НП алюминия имеют как бы свою внутреннюю повышенную температуру. Реакционная способность таких частиц должна быть повышенной и сопровождаться пороговыми явлениями, которые могут быть связаны с релаксационными процессами в структуре. Температура как термодинамический фактор связана с изобарно-изотермическим потенциалом [32]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.15)$$

Релаксационный процесс в одной частице НП приведет к выделению энергии и повышению плотности алюминия. Если исходить только

из размерного фактора, то после релаксации удельная плотность алюминия в частицах диаметром > 50 нм будет равна плотности алюминия в массивном состоянии [32].

Таблица 1.7

Расчет рентгеновской плотности электровзрывных образцов НП алюминия, их запасенной энергии и соответствующих этой энергии размеров частиц, полученных в равновесных условиях

Образец алюминия	Газовая среда при получении	Параметр элементарной ячейки, ангстрем	Рентгеновская плотность, г/см ³	Запасенная энергия, кДж/моль	Расчетная температура алюминия в частице, °С	Расчетный диаметр частиц по [32], нм
№ 1	H ₂	4,0518	2,6935	1,30	68	94
№ 2	Ar	4,0520	2,6931	1,40	68	94
№ 3	Ar+H ₂	4,0518	2,6935	1,30	70	88
№ 4	He	4,0523	2,6925	1,50	51	103
АСД-1	Ar	4,0502	2,6967	0,41	35	115
АЗТМ	–	4,0496	2,6990	0,00	20	–

Состояние с пониженной плотностью, характеризующееся повышенной температурой, будет описываться значительным по величине энтропийным членом ($T\Delta S$). Релаксационный процесс перехода в состояние с более регулярной структурой будет связан с $\Delta S < 0$, т. е. с уменьшением энтропии, что дает дополнительный вклад в тепловой эффект.

Нагревание большого числа частиц, находящихся в контакте друг с другом, усиленное релаксационными процессам в отдельных частицах, приводит к релаксационным процессам в порошке и выделению энергии.

В гетерогенных системах «металл-газ», «металл – твердый реагент» релаксационные процессы в отдельных частицах повышают температуру в зоне химической реакции, тем самым, резко увеличивая скорость этих процессов:

$$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (1.16)$$

где γ – температурный коэффициент реакции, равный 2–4.

Если температурный коэффициент реакции $\gamma = 3$, то при повышении температуры от 10 до 50 °С скорость химической реакции возрастает в 81 раз.

Таким образом, пониженная плотность определяет и термодинамическое состояние материала через запасенную энергию, и его кинетические характеристики в различных процессах, являясь своеобразной характеристической температурой. Другим кинетическим фактором, пропорциональным скорости реакции, в гетерогенных процессах является их площадь удельной поверхности реагентов. Ее вклад в энергетику процессов характерен для всех порошков независимо от способа их получения. Как правило, порошки при контакте с воздухом представляют собой сложную систему: частицы покрыты слоем сорбированных газов, оксидно-гидроксидной оболочкой.

Для порошков алюминия АСД в литературе имеется обширный материал по их окислению при нагревании в неизотермических условиях. Поэтому для изучения реакционной способности НП алюминия для сравнения в ряде работ [40, 42] использовали процесс окисления порошков АСД в воздухе.

1.4. Структурный и размерный факторы в физико-химии малых частиц

Существующие представления о структуре малых частиц связаны в основном с возможным проявлением полиморфизма [36]: с уменьшением размеров частиц устойчивость одного вида кристаллической решетки увеличивается, а другого вида, характерного для данного вещества в массивном состоянии, – уменьшается. Таким образом, проявляется связь между дисперсностью и внутренним строением вещества. Для веществ, имеющих один вид кристаллической решетки, например для алюминия, характерно уменьшение плотности [37], а для частиц меди и серебра – повышение [38]. Следует отметить, что заметное отклонение параметров структурного состояния веществ наблюдается для частиц $\leq 0,01$ мкм, т. е. для кластерного диапазона. Для частиц $> 0,01$ мкм аналогичное метастабильное состояние может быть достигнуто, если они сформированы в экстремальных условиях, т. е. для более крупных частиц важным критерием становятся условия получения.

С повышением дисперсности порошков повышается энергия поверхности и ее вклад в запасенную энергию, становящуюся сравнимой по величине с теплотой плавления для набора частиц диаметром 0,03–0,01 мкм [32], имеющих температуру спекания ниже комнатной. Стабилизация кластеров связана с принципиальными трудностями, и на них обычно наносят лиганды, которые химически взаимодействуют и снижают запасенную энергию. Поэтому запасание энергии за счет диспергирования не имеет надежного обоснования. Другим направлением в запасании энергии является создание метастабильных энергонасыщенных структур. Их формиро-

вание возможно при мощном энергетическом воздействии на вещества и создании условий для «замораживания» таких структур.

1.4.1. Структурное состояние частиц, полученных с помощью электрического взрыва проводников

При ЭВП дисперсность порошков и строение частиц определяются плотностью энергии, введенной в проводник [39]. Изучение функций распределения частиц по размерам дало основание предположить, что частицы образуются по двум механизмам – конденсации из паровой фазы и диспергирования жидкого металла. Следует отметить, что форма частиц электровзрывных ультрадисперсных порошков (УДП) близка к сферической. Давление и род газа, окружающего проводник в условиях эксперимента, не оказывали влияния на размеры частиц.

У частиц размером $> 0,14$ мкм преобладает относительно регулярная кристаллическая структура, близкая к структуре эталона-порошка АСД-1 [38]. Рентгенограммы этих порошков имеют хорошо выраженные рефлексы и относительно небольшой уровень фона.

Структурное состояние более дисперсных электровзрывных порошков стабильно [31]. Считается, что его основную часть, по-видимому, составляют рентгеноморфная и промежуточная фазы, хотя авторы [31] не поясняют, каковы признаки этих фаз. Уменьшение дисперсности электровзрывных УДП приводит к уменьшению пикнометрической плотности, параметра элементарной ячейки и размеров областей когерентного рассеяния. Вместе с тем, для более мелких частиц выше величина микроискажений, концентрация точечных дефектов. Трудно согласиться с выводом исследователей, о том, что стабилизация структуры частиц сопровождается увеличением их размера [31], что подразумевает спекание частиц.

В более подробных исследованиях [40] было показано, что субструктурные параметры алюминия в электровзрывных УДП сложным образом зависят от условий электрического взрыва. При увеличении вводимой энергии (e/e_c) от 0,8 до 1,3 энергий сублимации в алюминии блоки мозаики (области когерентного рассеивания) уменьшаются от $\sim 12 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ м. На узком участке e/e_c от 1,35 до 1,6 наблюдается рост размеров блоков мозаики, а затем опять уменьшение. Микронапряжения в частицах во всем исследованном диапазоне e/e_c от 0,8 до 2,8 возрастают, но в диапазоне увеличения размеров блоков мозаики наблюдается нарушение монотонности роста микронапряжений. Наличие достаточно малых по размерам – десятки нанометров – блоков мозаики и микронапряжений не может значительно повысить запасенную энергию, а пределом в дефектности таких структур являются металлические стекла.

Предложенная модель строения электровзрывной частицы, состоящей из кристаллических зерен, аморфной и квазиаморфной фазы, пор и газовых включений и слоя адсорбированных газов [39], противоречит экспериментальным результатам (кроме наличия слоя адсорбированных газов). Сферическая форма частиц связана с тем, что они проходят через жидкофазное состояние с большим лапласовым сжатием. Осаждение нескольких процентов паровой фазы на поверхность частиц ~ 1 мкм достаточно для ее плавления.

Скорость охлаждения частиц от 3000 °С до комнатной температуры относительно невысока и сильно отличается от средней 10^8 – 10^{10} К/с.

Для аморфизации металлов условия таких экспериментов [28] не достаточны. Требуется специальные условия: нанесение продуктов взрыва на охлаждаемую подложку, что обеспечивает скорость охлаждения $> 10^{14}$ К/с.

Из литературы также известно, что не существует энергетического барьера для спекания «голых» металлических частиц: температура спекания совокупности частиц ниже комнатной [32].

1.4.2. Избыточная энергия малых частиц и порошков

В кластерах и частицах УДП, как известно, могут быть образованы и стабилизированы такие структуры, которые в массивных образцах не наблюдаются [36, 37]. Эти метастабильные структуры характеризуются некоторой энтальпией образования (ΔH_f), которая является движущей силой многих процессов, определяя их термодинамические и кинетические параметры. Вопрос о максимальной величине ΔH_f и форме ее стабилизации в кластерах и частицах УДП к настоящему времени не решен. Наиболее распространенной является модель стабилизации ΔH_f в форме энергии поверхности [36], которая при достижении образцами некоторой критической температуры быстро выделяется в виде избыточной энергии. Авторами работы [34] для порошка пластины приведены следующие данные: уменьшение площади удельной поверхности НП на $20 \text{ м}^2/\text{г}$ при его спекании должно сопровождаться, по расчетам, выделением около 6,5 кДж/моль и саморазогревом образца максимально на 250 К. В эксперименте наблюдался разогрев на 130 К.

В ряде работ [41, 42] теоретически анализируется возможность стабилизации ΔH_f в виде различных дефектов. ΔH_f в этом случае может составлять несколько кДж/моль.

В работах [43, 44] обсуждается вопрос о величине ΔH_f в малых частицах металлов как энтальпии, запасаемой металлами в стеклообразном состоянии. Максимальная величина ΔH_f в принципе может быть равна

энтальпии кристаллизации жидкого вещества, которая, например, у металлов составляет от 2,13 для цезия до 36,50 кДж/моль для молибдена.

Развивая представления о роли поверхности [34] и дефектов [41], Н.С. Лидоренко и соавторы, используя результаты работы, перешли к рассмотрению энтальпии образования кластеров и частиц НП с позиций энергетики вещества с пониженной плотностью [37]. Приведенные в этой работе результаты расчетов ΔH_f на основе структурно-энергетического подхода показывают, что в кластерах алюминия, состоящих из 10 атомов, ΔH_f составляет 115 кДж/моль, а при количестве атомов 10^4 – всего несколько кДж/моль. Расчет величины понижения плотности для кластеров алюминия, состоящих из 10 атомов, показал, что понижение плотности составляет около 2 %. При этом ΔH_f для таких кластеров, значительно превышающее по величине энтальпию плавления, на 99,5 % определяется энергией поверхности [37]. Для того чтобы ΔH_f для кластеров по величине превышала энтальпию плавления, необходимо повышение или понижение плотности на 10 %. Экспериментально наблюдаемые значения ΔH_f около 3–4 кДж/моль для частиц размером 0,01 мкм совпадают с расчетами и связаны с энергией развитой поверхности [37].

Наблюдаемые в экспериментах значения ΔH_f в несколько раз превосходят по величине энтальпии кристаллизации. Следовательно, такое состояние электровзрывных УДП не может быть получено при охлаждении обычного расплава. Согласно литературным источникам, при охлаждении расплава можно стабилизировать до 2/3 от энтальпии плавления (ΔH_f) [45]. Средний размер частиц УДП и размер областей когерентного рассеяния ($D_{окр}$) достаточно большой, поэтому величина вклада энергии поверхности, по-видимому, не превышает 20–30 % от $\Delta H_{пл}$. Для таких частиц большое значение ΔH_f может быть связано со сложной внутренней структурой, построенной из кластеров – структурных фрагментов. В этом случае на рентгенограммах было бы заметно существенное изменение параметров элементарной ячейки.

Так, для кластеров алюминия при уменьшении размеров от 0,010 до 0,005 мкм a_0 изменяется от 0,404 до 0,400 нм [46]. Для исследуемых частиц a_0 отличается от a_0 массивного металла в третьем знаке после запятой. Таким образом, по крайней мере, основная масса вещества в таких частицах имеет кристаллическую решетку, близкую по параметрам к решетке массивного металла.

Вопросы и задания к главе 1

1. Охарактеризуйте основные методы получения НП. Какие методы диспергирования при этом применяются? Какие из них наиболее производительны, экономичны?

2. Дайте сравнительную характеристику метода ЭВП и электроэрозионного метода получения наночастиц. Отметьте преимущества каждого из этих методов.
3. Дайте определения понятий «элементарная ячейка», «индексы Миллера», «сингония», «дифракция», «кристаллическая решетка», «рентгеновская плотность», «кластер».
4. Приведите примеры явлений, сопровождающихся воздействием энергии высокой плотности, мощности на вещество. Какие изменения в состоянии и свойствах вещества при этом могут происходить?
5. Охарактеризуйте влияние размерного и структурного факторов на реакционную способность малых частиц.
6. Укажите наиболее значимые параметры ЭВП, влияющие на дисперсность получаемых порошков, их морфологию, толщину слоя на поверхности частиц, структуру.
7. Раскройте сущность понятия «запасенная энергия». Применение каких теоретических и экспериментальных подходов позволяет оценить величину запасенной энергии? Каким образом запасенная энергия влияет на свойства вещества? Приведите примеры ее проявления.
8. Дайте определение метастабильного состояния вещества. Приведите примеры веществ, которые при обычных условиях могут находиться в состоянии истинного и ложного равновесия. Укажите условия, которые позволяют отличать метастабильное, стабильное и нестабильное состояния.
9. Охарактеризуйте основные типы фазовых превращений, укажите причины и сущность этих процессов, приведите примеры.
10. Дайте характеристику основным типам фазовых переходов с точки зрения термодинамики. Какие термодинамические функции и каким образом изменяются в ходе таких процессов?
11. Каким образом можно учесть размерные и структурные факторы при термодинамическом описании процессов с участием малых частиц?
12. На примере НП алюминия приведите алгоритм оценки запасенной энергии наночастиц на основе теплового эффекта фазовых переходов и теплоемкости.

Список литературы к главе 1

1. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
3. Сухович К.П., Унгурс И.А. Методы изготовления ультрадисперсных порошков металлов // Изв. АН Латв. ССР. – 1983. – № 4(429). – С. 63–77.

4. Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
5. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
6. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Metallurgy, 1991. – 207 с.
7. Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И. Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // ДАН СССР. – 1959. – Т. 127. – С. 366–368.
8. Адагуров Г.А. Физико-химические превращения веществ в ударных волнах с участием газов // Журнал Всесоюз. химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 595–599.
9. Белошапка А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М. Образование ультрадисперсных соединений при ударноволновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 4. – С. 93–98.
10. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. – М.: Наука, 1980. – 284 с.
11. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. и др. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов // Низкотемпературная плазма. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН. – 1995. – Т. 12. – 312 с.
12. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения оксида алюминия // Электронная обработка материалов. – 1980. – № 1. – С. 46–49.
13. Писаренко С.И., Лунина М.А. Исследование состава высокодисперсных частиц железа и олова, полученных электроконденсационным методом // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 51. – № 8. – С. 2050–2052.
14. Анисимов С.И., Имис Я.А., Романов Г.С. и др. Действие излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
15. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Халтурин В.Г. и др. Лазерный синтез ультрадисперсных порошков оксида алюминия // Порошковая металлургия. – 1995. – № 1/2. – С. 1–4.
16. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO₂ лазером // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – № 11. – С. 76–82.
17. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
18. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1986. – 254 с.

19. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
20. Столович Н.Н. Электровзрывные преобразователи энергии / под ред. В.П. Картошина. – Минск: Наука и техника, 1983. – 151 с.
21. Мартынюк М.М. Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электрического взрыва // Журнал технической физики. – 1974. – Т. 44. – № 6. – С. 1262–1270.
22. Kwon Y.S., Piyin A.P., Tikhonov D.V. et al. Current status and future development of the electroexplosive technology // KORUS 2003: Proceedings of the 7th Korea-Russia International Symposium on Science and technology. Ulsan. – 2003. – Vol. 1. – P. 175–178.
23. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
24. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1992. – 19 с.
25. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.
26. Цветные металлы и сплавы. Плоский прокат: справочник / М.Б. Таубкин, С. Цукерман, Д.Г. Карпачев и др. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.
27. Liddiard P.D. Aluminium powder metallurgy in perspective // Powder Metallurgy. – 1984. – Vol. 27. – № 4. – P. 193–200.
28. Мартынюк М.М. Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электрического взрыва проводников // Журнал технической физики. – 1974. – Т. 44. – № 6. – С. 1262–1270.
29. Карапетьянц Х.М. Примеры и задачи по химической термодинамике. – М.: Химия, 1974. – 302 с.
30. Аракава М. Характеристики порошка и их измерение // Сэрамиккусу. – 1977. – Т. 12. – № 5. – С. 399–412.
31. Зелинский В.Ю., Яворовский Н.А., Проскуровская Л.Т. и др. Структурное состояние алюминиевых частиц, полученных методом электрического взрыва // Физика и химия обработки материалов. – 1984. – № 1. – С. 57–59.
32. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
33. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
34. Лидоренко Н.С., Сидякин А.В. О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках // ДАН СССР. – 1972. – Т. 172. – № 2. – С. 566–569.
35. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. В 4 т. – Т. 3. – Кн. 1. – М.: Наука, 1981. – 397 с.
36. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.

37. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. Об энергии малых металлических частиц // ДАН СССР. – 1983. – Т. 271. – № 5. – С. 116–119.
38. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 369 с.
39. Яворовский Н.А. Электрический взрыв полупроводников – метод получения ультрадисперсных металлических порошков: дис. ... канд. техн. наук. – Томск. – 1982. – 150 с.
40. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой, структура субмикронных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 166 с.
41. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др. К исследованию природы размерного вакансионного эффекта // ДАН СССР. – 1981. – Т. 258. – № 5. – С. 858–861.
42. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Тюркин Ю.В. Анализ физико-химических и термодинамических свойств ультрадисперсных материалов. Деп. ВИНТИ № 2741–82.
43. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983. – 145 с.
44. Металлические стекла, ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / под ред. Г. Гюнтеродта и Г. Бека. – М.: Мир, 1983. – 376 с.
45. Ильин А.И., Крапошин В.С. Стеклообразные структуры в металлических сплавах, подвергнутых действию высокоэнергетических пучков // Поверхность, физика, химия, механика. – 1985. – № 6. – С. 5–16.
46. Непийко С.А. Физические свойства металлических частиц. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 287 с.

Глава 2

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Физико-механические свойства порошков, такие как насыпная плотность, текучесть, коэффициенты трения, прессуемость и др., являются основой технологической диагностики порошков. Совместно с результатами дисперсионного анализа, морфологического и микроструктурного исследования они дают единую совокупность диагностических признаков, позволяющих с высокой степенью достоверности прогнозировать характер и качество заполнения пресс-форм или тары при складировании; способность порошков уплотняться при деформационных нагрузках, сохранять придаваемую изделию форму; склонность к деформации деталей при термических воздействиях и многое другое, что определяет выбор порошков для оптимального выполнения технологических операций.

2.1. Пикнометрические методы определения плотности

Первое, что необходимо знать при работе с порошками, это плотность порошкового материала. С увеличением дисперсности плотность порошка достигает иногда для частиц 0,1–1 мкм значений, в 5–10 раз меньших, чем плотность сплошного материала [1]. В связи с этим понятно, насколько важно знать истинную плотность порошка, которую в каждом конкретном случае следует определять отдельно. Измерения плотности основаны на принципе пикнометрии, поэтому ее часто называют пикнометрической.

Выпускаемые у нас пикнометры имеют объемы 1, 2, 3, 5, 10, 25, 50 и 100 см³. Известны разновидности, в т. ч. и микропикнометры, объем которых исчисляется сотыми долями кубических сантиметров [2, 3].

Методика работы с простейшими пикнометрами (рис. 2.1, а, б) не сложна [1–5]. Первоначально определяют массу сухого пустого пикнометрического сосуда F , затем наполняют его до метки дистиллированной водой и определяют его массу с водой F_1 . Зная плотность воды при температуре опыта C_B , определяют объем пикнометра из соотношения

$$v_{\text{пик}} = (F_1 - F) / C_B. \quad (2.1)$$

Значение величины $v_{пик}$ является постоянным для данного пикнометра. Колбу тщательно высушивают, заполняют на $1/2 - 2/3$ ее объема исследуемым порошком и взвешивают в таком виде, чтобы определить массу пикнометра с порошком F_2 . После этого в нее заливают пикнометрическую жидкость так, чтобы пикнометр был заполнен примерно на $2/3$ или $3/4$ своего объема, и либо тщательно взбалтывают полученную суспензию для полного смачивания жидкостью частиц порошка, либо вакуумируют до давления, величина которого зависит от упругости паров жидкости.

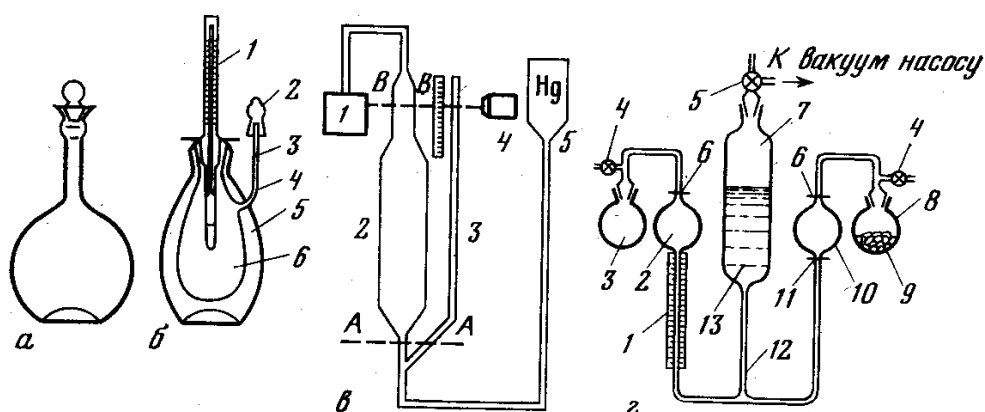


Рис. 2.1. Разновидности пикнометров:

- а* – пикнометр шаровидной формы; *б* – пикнометр с переливным капилляром:
 1 – термометр; 2 – шлифованный колпачок; 3 – пикнометрическая метка;
 4 – переливной капилляр; 5 – наружная колба; 6 – внутренняя колба [1];
в – воздушный пикнометр: 1 – емкость для порошковой пробы; 2 – резервная
 емкость калиброванного объема; 3 – манометр; 4 – катетометр; 5 – емкость
 с ртутью на подвижной стойке; *г* – газовый пикнометр с водяным манометром:
 1 – шкала манометра; 2, 3, 8, 10 – сосуды примерно равной емкости;
 4, 5, 6 – краны; 7 – емкость для воды; 9, 13 – исследуемая проба;
 11 – метки калибровки объема на сосудах; 12 – соединительная трубка

Пикнометр выдерживают некоторое время при этом давлении, чтобы убедиться в качественной пропитке порошка, а затем, сняв вакуум и долив пикнометрическую жидкость до метки в сосуде, взвешивают пикнометр вместе с порошком и жидкостью, чтобы определить величину F_3 . Зная значение плотности пикнометрической жидкости при данной температуре $C_{жс}$, находят объем жидкости в пикнометре:

$$v_{жс} = (F_3 - F_2) / C_{жс} \quad (2.2)$$

И, наконец, вычисляют пикнометрическую плотность порошка:

$$C_{пик} = \frac{F_2 - F}{v_{пик} - v_{жсид}} \quad (2.3)$$

Как правило, измерения пикнометрических параметров производят 3–5 раз и берут среднее арифметическое полученных независимых замеров. Взвешивание осуществляют на аналитических весах с достаточно высокой точностью (до 0,001 г и более), расхождение между полученными результатами для одного и того же порошка не должно превышать 1 %.

Как видно из описания методики, точность определения плотности зависит от точности определения объема порошковой пробы, что, в свою очередь, определяется качеством пропитки порошка пикнометрической жидкостью. Выбор последней должен быть хорошо продуман, она должна хорошо смачивать материал порошка, но быть химически нейтральной и к нему самому, и к его окислам. Значения упругости паров, вязкости и размера молекул жидкости должны быть по возможности минимальными, чтобы обеспечить хорошую смачиваемость, достаточную стабильность объема и качество вакуумирования. Если в качестве пикнометрической жидкости использовать вещество со сравнительно большим молярным объемом, то мельчайшие трещины и поры частиц порошка не заполняются полностью такой жидкостью, из пробы не происходит полного удаления воздуха и значения определенной пикнометрической плотности оказываются заниженными [5]. С этой точки зрения при работе с металлическими порошками в качестве оптимальных жидкостей рекомендуются спирты, бензол, ксилол, ацетон, причем последний особо пригоден для тонкодисперсных металлических порошков.

Второй фактор, влияющий на точность определения, – это колебания температуры. Обычно при определении плотности до четвертого десятичного знака достаточно поддерживать температуру неизменной в пределах 0,1 °С. Точность метода зависит также и от величины навески, и от удельного веса материала. Но в целом метод при всей кропотливости и длительности является универсальным и достаточно точным.

Наряду с жидкостной может быть применена и газовая пикнометрия [5], когда истинная плотность порошка определяется по вытеснению газа из калиброванного объема. Действие газовой установки (см. рис. 2.1, в) основано на известном законе Бойля–Мариотта:

$$pv = p_1v_1 \text{ при } T = \text{const.}$$

Сосуд (1) объемом v герметически соединен с системой, частью которой является стакан с ртутью на подвижной стойке (5). При положении ртути на уровне сечения $A - A$ в левом колене установки отсекается объем воздуха, равный $v + V$. Подняв ртуть перемещением стакана до уровня $B - B$, сжимаем воздух этого объема до давления h_1 , которое фиксируется по манометру (3) с помощью катетометра (4). Поместив в сосуд (1) исследуемую пробу порошка, повторяем операцию по сжа-

тию воздуха до той же отметки и получаем значение второго, более высокого давления h_2 . Если $v_{обр}$ – объем образца, а $P_{атм}$ – атмосферное давление, то баланс давлений запишется в виде

$$\frac{(h_1 + P_{атм})v}{v + V} = \frac{(h_2 + P_{атм})(v - v_{обр})}{v + V - v_{обр}}. \quad (2.4)$$

Упрощая это уравнение, получаем формулу для окончательного расчета:

$$v_{обр} = \left(1 - \frac{h_1}{h_2} \right) (v + V). \quad (2.5)$$

Измерения рекомендуется проводить дважды при одной и той же температуре. Плотность испытуемого порошка вычисляется по соотношению:

$$C_{пик} = F / v_{обр}, \quad (2.6)$$

где F – вес порошковой пробы.

Вместо ртути в установке может использоваться вода. Перед работой систему каждый раз рекомендуется проверять на герметичность.

Тот же классический газовый закон положен в основу принципа действия гелиевых пикнометров. Все измерительные операции на них и расчеты автоматизированы.

Для определения истинной плотности может быть использован своеобразный вариант газового пикнометра с водяным манометром (см. рис. 2.1, з) [6]. В зависимости от степени изотермического расширения газа в рабочей части прибора, куда помещается исследуемая порошковая проба, по высоте водяного столба рассчитывается объем порошка по предложенной авторами формуле. Прибор рекомендуется предварительно калибровать по высокочистым порошкам с известной плотностью. Относительная ошибка определений лежит в интервале 1,2–2,0 %, но может быть уменьшена до 0,2–0,3 % (при термостатировании, уменьшении диаметра капилляра измерителя и т. д.).

Применение этой установки целесообразно либо для веществ, для которых затруднителен подбор пикнометрической жидкости, либо для повышения экспрессности определения (в 3–5 раз по сравнению с жидкостным пикнометром), когда не требуется большой точности результатов.

Для высокодисперсных и легких порошков можно рекомендовать метод микропикнометрического определения плотности [6] на микропикнометре объемом примерно 0,8 см³ при массе 4,5 кг. Его особенностью являются цилиндрическая форма и пришлифованная коническая пробка с капиллярным отверстием посередине.

Микропикнометр, заполненный на треть объема порошком, помещается в специальное углубление нижней пробки толстостенной ($d = 3$ мм) вакуумной пипетки, соединенной с вакуумным насосом. Через верхнюю пробку пипетки к микропикнометру подходит капельная воронка с пикнометрической жидкостью, которой заполняют микропикнометр до верхнего среза капилляра в пробке после вакуумной откачки прибора и отключения вакуумного насоса. Время откачки 5–10 мин (при давлении внутри 0,2–0,5 мм рт. ст.). После заполнения емкости жидкостью делается чистовая вакуумная откачка до прекращения выделения газовых пузырьков из порошка. Микропикнометр взвешивают пустым, с порошком и после заполнения жидкостью и вакуумирования; причем в последнем случае его 20–30 мин выдерживают при постоянной температуре, чтобы убедиться в постоянстве уровня жидкости в микропикнометре. Если уровень жидкости понижается, то на пробку наносят каплю жидкости и вновь выдерживают емкость для контроля.

Таблица 2.1

Результаты определения пикнометрической плотности порошков железа

Порошок	Размер частиц, мкм	Количество измерений	Навеска порошка, г	Плотность, г/см ³		Отклонение от расчетного, ρ_p , %	
				экспериментальная	расчетная		
Железо, восстановленное из окалина	3–4	2	1,0	7,57	7,57	0	0
Железо карбонильное, довосстановленное	1–2	5	1,0	7,73	7,74	0,01	0,13
Железо, опилки армко	50–200	3	1,3	7,82	7,83	0,01	0,13

В качестве жидкости был взят дегазированный керосин с упругостью паров при комнатной температуре $< 0,1$ мм рт. ст.

Точность метода повышается при улучшении вакуумирования с одновременным охлаждением микропикнометра. Метод в некоторой модификации может быть применен для оценки содержания окисла в металле при условии, что металл и окисел не взаимодействуют друг с другом и в порошке, кроме этих двух фаз, других не имеется. Для быстрого и точного определения плотности пористых материалов может

быть предложен пикнометр [6], в котором используется в качестве газовой среды либо воздух – для инертных материалов с малой удельной поверхностью, либо гелий – для химически активных частиц, а также для тех, которые имеют сильно развитую поверхность.

Для металлических порошков, обладающих сравнительно неплохой прессуемостью, широко используется метод определения пикнометрической плотности по брикетам, спрессованным до пористости 20–30 %. При этом уровне пористости частицы порошка пластической деформации не претерпевают, и, как подтверждается экспериментальными данными, в такой прессовке практически отсутствуют закрытые поры. Поэтому вакуумирование таких брикетов в течение 30–40 мин (до вакуума порядка 10^{-2} мм рт. ст.) с последующей пропиткой их пикнометрической жидкостью под вакуумом обеспечивает достаточно качественное заполнение пор брикета. Для пропитки рекомендуется бензиловый спирт, имеющий стабильную плотность ($\rho_{20^\circ} = 1,044$ г/см³ и $\rho_{25^\circ} = 1,042$ г/см³), небольшую упругость паров (1 мм рт. ст. при 80 °С), малую растворимость в воде, коэффициент вязкости 0,558 СПЗ и поверхностное натяжение 39 дн/см.

Исследуемые брикеты взвешиваются до вакуумирования F_1 и после вакуумирования и пропитки дважды – на воздухе F_2 и воде F_3 . Если C_B – плотность воды, а $C_{ж}$ – плотность жидкости, то плотность порошка можно рассчитать из соотношения

$$C_{тик} = F_1 / \left(\frac{F_2 - F_3}{C_B} - \frac{F_2 - F_1}{C_{ж}} \right). \quad (2.7)$$

Среднеквадратичная ошибка метода незначительна: $\pm 0,015$ – $0,020$. Установка позволяет одновременно загрузить в колбу до 10–20 брикетов. Но масса каждого брикета должна быть не менее 2,0–2,5 г, иначе снижается точность определения. К хрупким порошкам с низкой способностью к прессованию этот метод не применим.

2.2. Определение насыпной плотности

Насыпную плотность порошковых материалов принято характеризовать величиной массы порошка, приходящейся на единицу объема при свободной его засыпке; обозначим ее C_n . Величина этой характеристики обычно определяет объемное дозирование порошка при прессовании, влияет на сам процесс прессования и на величину усадки прессовок при спекании и поэтому является весьма важным параметром.

С физической точки зрения насыпная плотность порошка определяется тремя факторами: действительной плотностью данного материала $C_{тик}$, плотностью укладки частиц порошка в данном объеме и состоянием поверхности частиц, более гладкие укладываются лучше, шероховатые –

менее плотно. Насыпная плотность зависит и от формы частиц, и от фракционного состава порошка. При прочих равных условиях сферические или просто равноосные частицы, заполняя определенную форму, располагаются в ней более плотно, чем частицы осколочного или дендритного типа. Преобладание в порошке крупных частиц вызывает образование более крупных воздушных промежутков между ними. Если размер частиц достаточно мал (тонкие и ультратонкие порошки), то силы сцепления между ними становятся соизмеримыми с силой гравитационного притяжения частиц, и тогда такие частицы образуют прочные коагуляционные структуры в виде беспорядочных сеток, препятствующих равномерному распределению порошковых частиц в объеме и их плотной упаковке [6].

Следовательно, для полидисперсных порошков существует оптимум гранулометрического состава, обеспечивающий наилучшую насыпную плотность, когда крупные частицы могут располагаться достаточно плотно, а мелкие – заполнять промежутки между ними, уплотняя, таким образом, укладку порошка.

Для определения насыпной плотности пользуются прибором, называемым волюмометром (рис. 2.2, *a*). Прибор представляет собой кожух прямоугольной формы с наклонными перегородками, по которым после засыпки через верхнюю воронку порошок стекает вниз, в форму с точно фиксированным объемом – обычно 25 см³. После ссыпания порошка в чашечку избыток его снимается стеклянной пластинкой или шпателем, и проба взвешивается на лабораторных весах. Величина C_n определяется по формуле

$$C_n = (F_2 - F_1)/v, \quad (2.8)$$

где F_1 – масса формы; F_2 – масса формы с порошком; v – объем формы.

Для лабораторных исследований насыпной плотности может быть использован микроприбор упрощенной конструкции типа предусмотренного ГОСТ 11035–64 для испытания формовочных материалов (см. рис. 2.2, *b*) с объемом чашечки 2,5 см³. Разница в данных, полученных с его помощью и на волюмометре, не превышает 2–4 %.

Для каждой пробы насыпная плотность измеряется 3–5 раз, и окончательный результат вычисляют как среднее из полученных значений. Величина насыпной плотности часто оговаривается в ТУ и ГОСТ и как важнейшая характеристика порошка непременно рассматривается при анализе любого технологического процесса порошковой металлургии.

Иногда удобнее определять величину, обратную насыпной плотности, которая характеризует объем, приходящийся на единицу массы порошка. Эту величину называют насыпным объемом, или насыпной плотностью по объему [4, 6], в отличие от насыпной плотности по мас-

се. Она может служить наглядно-числовой характеристикой способности порошка к формозаполнению.

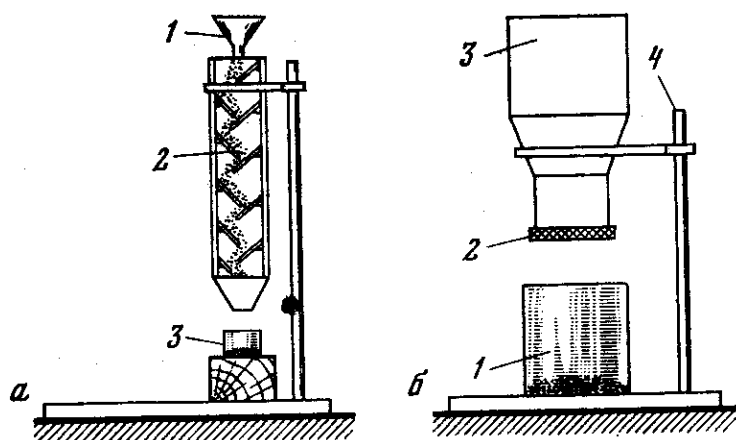


Рис. 2.2. Приборы для определения насыпной плотности:
а – волюмометр: 1 – воронка для порошка;
 2 – наклонные перегородки; 3 – измерительная емкость;
б – упрощенный прибор: 1 – емкость для порошка,
 2 – перекрывающая заглушка; 3 – воронка; 4 – стойка

Следует отметить, что насыпная плотность – величина чисто эмпирическая и расчет ее, например, для смеси разных порошков по закону аддитивности плотностей компонентов смеси неправилен и дает неверные результаты.

2.3. Определение плотности утряски

Плотность утряски характеризует способность порошка к структурному уплотнению без деформации частиц при механическом вибровстряхивании, когда частицы наиболее компактно перераспределяются в занимаемом объеме. Определяют ее обычно следующим образом: засыпав определенную навеску порошка в цилиндр точно измеренного внутреннего диаметра и высоты, рассчитывают исходный объем пробы, замерив высоту слоя порошка в цилиндре. Затем встряхивают цилиндр либо вручную постукиванием, либо на специальном вибраторе до тех пор, пока объем порошка не примет постоянного значения, т. е. уровень его в цилиндре не перестанет снижаться. Отношение массы порошка к величине этого конечного объема и представляет собой плотность утряски порошка, которая характеризует структурное уплотнение порошка, т. е. способность частиц перемещаться относительно друг друга и вследствие этого сокращать занимаемый объем без деформации самих частиц.

Величина плотности утряски зависит от тех же факторов, что и насыпная плотность, т. е. от формы частиц, строения их поверхности

и гранулометрического состава порошка, и характеризует его фракционные свойства. У гомогенных порошков с частицами неправильной формы, с шероховатой поверхностью уплотняемость всегда хуже, чем у порошков с гладкими частицами правильной формы, а в полидисперсных материалах она всегда выше и достигает максимума при некотором оптимальном соотношении фракций. Влияние на уплотнение такого фактора, как размер частиц, наглядно иллюстрируется моделью (рис. 2.3) [6].

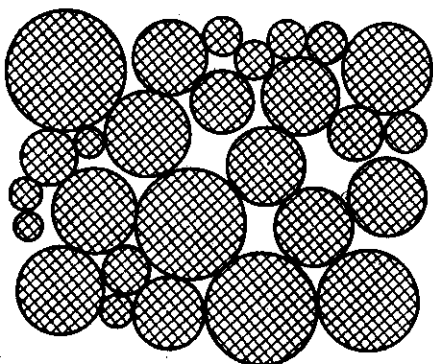


Рис. 2.3. Схема компактной укладки сферических частиц различного размера

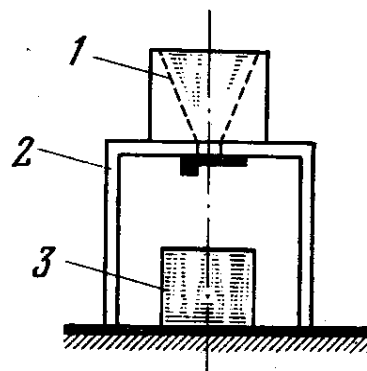


Рис. 2.4. Принципиальная схема прибора для определения текучести порошков:
1 – воронка; 2 – стойка; 3 – приемник

Сферические частицы одинакового размера можно уложить с плотностью 74 %. Если составить набор из двух видов сферических частиц, один из которых размещается в свободном пространстве между крупными, то теоретическая плотность укладки таких частиц составит 86 %. Если по тому же принципу подобрать частицы трех фракций, то плотность укладки составит 90–92 %, а для четырехфракционного состава – 95–97 %.

Отношение насыпной плотности к плотности утряски C_n/C_y рассматривается, как дающее качественное представление о текучести порошка. Разность между ними $\Delta C = C_n - C_y$ может служить критерием структурной уплотняемости, определяющим физическую способность частиц данного порошка размещаться без деформирования наиболее компактно в положении устойчивого равновесия относительно друг друга в ограниченном объеме. Конкретное числовое значение этого критерия выражается приростом массы за единицу объема. Степень утряски $\Delta C/C_n$ (%) также характеризует структурную уплотняемость порошка, но несколько иным образом, поэтому характер изменения ΔC и $\Delta C/C_n$ обычно не совпадает. Наиболее исчерпывающей характеристикой структурного уплотнения порошков является, по всей видимости, коэффициент плотности укладки частиц, который определяется по отношению насыпной плотности для максимальных его значений (или плотности утряски – для

минимальных) к истинной плотности материала $C_{\text{тик}}$. Он представляется более универсальным показателем для порошков [6], чем ΔC , поскольку зависит не только от плотности, но и от целого комплекса параметров: размеров, топографии, внутренней пористости частиц, формы и т. д.

2.4. Методы измерения текучести

Текучесть характеризует способность порошка ссыпаться под действием силы тяжести и сцепления частиц между собой. Это означает, что она является основной характеристикой, определяющей скорость заполнения пресс-формы порошком. В соответствии с ГОСТ текучесть количественно оценивается по времени (в с) истечения определенной массы порошка (50 г) через воронку с калиброванным выходным отверстием (2,5 мм).

Сам термин «текучесть» заимствован из реологии жидкостей и является не совсем удачным применительно к порошкам, которые правильнее было бы характеризовать сыпучестью, поскольку порошки представляют собой дискретные материальные системы. Некоторые авторы в своих работах [6] пользуются именно этим термином, несмотря на традиционную общепотребительность термина «текучесть» (ГОСТ 17359–71).

Наиболее распространенный метод определения текучести был предложен Холлом и получил повсеместное распространение с некоторыми вариациями [4]. Схематическое изображение расходомера Холла для определения текучести представлено на рис. 2.4. Конусная емкость (1), в которую засыпается порошок (обычно 50–100 г), имеет угол раствора 60° и заканчивается внизу круглым калиброванным отверстием 1–7 мм в диаметре в зависимости от дисперсности исследуемого материала. Под ней на определенном расстоянии от выходного отверстия помещается приемная емкость, куда стекает порошок.

Время истечения навески определяется по секундомеру. Текучесть может характеризоваться как длительностью течения (в с), так и его скоростью, определяемой по отношению массы порошка ко времени вытекания. Некоторые порошки текут с остановками, одни вытекают через отверстие равномерным потоком, у других наблюдается прерывистая, неоднородная струя. Все эти качественные детали процесса течения следует обязательно отмечать при записи результатов исследований.

Для сопоставления данных измерения, полученных в разных условиях испытания, целесообразно текучесть характеризовать коэффициентом K , который дает возможность представить ее в виде, не зависящем от величины выходного отверстия воронки:

$$K = \frac{tr^n}{F}, \quad (2.9)$$

где t – время истечения порошка; r – радиус выходного отверстия; $n = 2,58$; F – навеска порошка.

Коэффициент K является величиной, обратной собственно текучести материала, и, следовательно, чем он больше, тем хуже текучесть порошка, и, напротив, чем последняя выше, тем меньше значение K . В ряде случаев формула (2.9) справедлива при других значениях величины n (например, $n = 3,8$), что может быть установлено сопоставлением экспериментальных данных, полученных для воронок с различными выходными диаметрами.

Представляет интерес установка, которая дает возможность одновременной оценки текучести, насыпной плотности и способности порошка заполнять пресс-форму. Она состоит из специального столика с отверстием в поверхности стола, куда снизу вмонтирован набор чашек из закаленной стали (6 шт.) различного объема (от 16,4 до 3,3 см³). В чашки могут помещаться центральные стержни, позволяющие имитировать различные пресс-формы. Над этими емкостями по поверхности стола перемещается бункер объемом 82 см³ с исследуемым порошком.

В зависимости от характера заполнения чашек, порошок классифицируют как обладающий либо хорошей текучестью (хорошо заполняются все чашки, независимо от формы и размера), либо плохой (заполняются не все чашки, и то только после полного перекрытия бункером отверстий полости чашек), либо промежуточной, средней (заполняются лишь чашки большого объема и без сердечников). Заполненные чашки взвешиваются для определения насыпной плотности. Если принять заполняемость чашки без центрального сердечника за 100 %, то можно рассчитать плотность заполнения чашки с сердечником относительно этой величины и получить количественную характеристику заполнения формы.

Если порошки заполняют не все чашки, то наилучшим считается тот, который заполнил наибольшее количество чашек. Если число заполненных чашек одинаково, то лучшим называется порошок, который дает наибольшую плотность заполнения.

Оценка качества наименее сыпучих порошков производится в соответствии с числом проходов бункера, необходимым для заполнения стандартной полой чашки наибольшей емкости (16,4 см³) без стержня. Скорость перемещения бункера вдоль стола незначительна.

Текучесть порошков имеет большое значение для режимов автоматического прессования, определяя скорость заполнения пресс-формы, что, в конечном счете, определяет производительность работы пресса. Она ухудшается при наличии влаги в порошке, обычно адсорбирующейся в виде тонких пленок на поверхности частиц; при увеличении их удельной поверхности, шероховатости; при усложнении формы частиц, что, создавая различного рода зацепления между частицами, затрудняет

их взаимное скольжение; а также при значительном содержании мелкой фракции в порошке, когда адгезионные взаимодействия соизмеримы с силами тяжести, действующими на частицы порошка. Текучесть может улучшаться при некоторой окисленности частиц порошка, т. к. это сглаживает их поверхность и уменьшает взаимное трение частиц (окисел выполняет роль смазки при скольжении частиц относительно друг друга). Повысить ее можно качественной просушкой, обкаткой частиц, оптимизацией фракционного состава порошка.

2.5. Методы определения формы и среднего размера

Реальная ультрадисперсная система – весьма сложный объект. Среды, частицы которых имеют правильную геометрическую форму, встречаются крайне редко. Примером сред с шаровой формой частиц могут служить цветочная пыльца, а также некоторые промышленные порошки, полученные в газовой фазе (сажи, карбонильный никель). Частицы цветочной пыльцы, как правило, одинаковы по размеру и представляют собой идеальную дисперсную систему. Промышленные порошки обычно имеют сложную форму и широкое распределение частиц по размерам. Так, например, частицы металлов, полученных электролитическим путем, имеют форму дендритов. Переработка порошков (помол, смешивание и др.) приводит к изменению первоначальной формы частиц, приближая ее к равноосной. Поэтому считают, что форма частиц промышленных порошков близка к шаровой. Это позволяет выбрать простую линейную характеристику размера частиц – эквивалентный или условный диаметр, равный для шара

$$\bar{d} = 6 / \rho S, \quad (2.10)$$

где ρ – плотность частицы; S – внешняя (геометрическая) поверхность частиц.

Ультрадисперсные частицы под действием различного рода сил (дисперсионных, магнитных и пр.) собираются вместе, образуя так называемые агрегаты (или конгломераты). По мере увеличения дисперсности прочность таких агрегатов настолько возрастает, что разделить их на исходные частицы становится практически невозможным. Таким образом, ультрадисперсная среда представляет собой скопление агрегатов, каждый из которых может рассматриваться как пористая частица, имеющая, кроме внешней (геометрической), развитую внутреннюю поверхность. Если учесть, что в некоторых случаях (например, для металлических ультрадисперсных сред) первичные частицы, составляющие агрегат, также имеют собственный микрорельеф (пленки окислов металлов), то становится очевидным, что наряду со средним размером

частиц такую систему необходимо характеризовать полной (или суммарной) удельной поверхностью S_{Σ} .

К параметрам, характеризующим ультрадисперсные среды, относят функцию распределения частиц по размерам, средний размер частиц и удельную поверхность S_{Σ} . Для ультрадисперсных частиц ($\bar{d} < 1$ мкм), склонных к агрегации, часто ограничиваются лишь последними двумя характеристиками, т. к. определить функцию распределения для них весьма сложно.

Указанные параметры сред (\bar{d} , S_{Σ}) имеют решающее значение при рассмотрении технологических вопросов. Так, например, величина \bar{d} связана с пористостью изделия, а удельная поверхность S_{Σ} характеризует активность среды. Зная этот параметр, можно выбрать оптимальное давление прессования и температуру спекания изделий. Знание дисперсности необходимо при формировании многослойных изделий из порошков различной крупности.

Выбор того или иного параметра для характеристики порошка должен производиться с учетом специфических физико-химических свойств материала частиц, условий получения и использования порошков.

В литературе вопрос о методах контроля дисперсности пылей и промышленных порошков освещен достаточно полно [7]. Поэтому здесь лишь перечислены методы анализа, пригодные для определения дисперсности металлических порошков ($\bar{d} < 1$ мкм). Выбор конкретных методик измерения определяется как соображениями воспроизводимости и точности результатов, так и возможностью организации экспрессного анализа порошковой продукции в условиях заводской лаборатории.

Существующие способы определения дисперсности могут быть условно подразделены на две группы: прямые и косвенные. Первые основаны на визуальном наблюдении частиц с помощью светового или электронного микроскопов. К этой же группе должен быть отнесен, по видимому, и ситовой анализ. Следует отметить, что этот метод анализа не используется для контроля дисперсности УДП и поэтому здесь не рассматривается. Вторая группа методов использует зависимость того или иного измеряемого параметра от размера частиц порошка. К этой группе можно отнести седиментационный, кондуктометрический, рентгеновский методы, а также методы, основанные на измерении газопроницаемости образца, спрессованного из испытуемого порошка.

Наиболее наглядными являются микроскопические методы. Для частиц, имеющих размеры $> 0,5$ мкм, применяется световая микроскопия, а в диапазоне размеров от 10 до 0,001 мкм – электронная микроскопия. Микроскопический метод позволяет надежно установить одну

из важнейших характеристик порошка – форму частиц. Особенно удобен для этой цели сканирующий электронный микроскоп. Однако попытки измерения с помощью микроскопа среднего размера частиц сталкиваются с серьезными трудностями, связанными с наличием широкого распределения частиц по размерам и с образованием агрегатов. Анализ, проведенный в ряде работ, показал, что для получения среднего размера частиц необходимо провести большое число измерений (до 2000). При уменьшении числа измерений значение \bar{d} оказывается сильно заниженным. Облегчает процесс измерения его автоматизация. В настоящее время разработаны автоматические анализаторы частиц, среди которых наибольшее распространение получил световой микроскоп «Квантитет». Однако применение автоматических анализирующих систем не позволяет преодолеть второй недостаток, свойственный микроскопическим методам: невозможность отличить крупную частицу порошка от агрегата мелких частиц. Разрушение агрегатов (деагрегация порошка) является весьма трудной задачей и часто не дает желаемого результата. Для деагрегации обычно применяют специальные установки – диспергаторы, – в которых суспензия исследуемого материала подвергается воздействию ультразвука. Однако высокодисперсные порошки металлов не могут быть достаточно надежно деагрегированы и этим способом. Разделение частиц таких порошков – специальная задача.

Таким образом, микроскопический метод (с помощью как светового, так и электронного микроскопа) целесообразно использовать лишь для определения формы частиц ультрадисперсных металлических порошков.

2.5.1. Распределение частиц по условному диаметру

Для количественной характеристики дисперсности порошка важно знать распределение частиц по размерам. Для получения кривых распределения широко используется седиментационный метод анализа, основанный на законе движения сферической частицы в вязкой среде (законе Стокса). Верхним пределом применимости этого метода является размер частиц 50 мкм (для материалов с высокой плотностью, например для металлических порошков, – 20 мкм), а нижняя граница определяется влиянием теплового движения молекул жидкости на скорость оседания частиц и равна 1–0,5 мкм.

Необходимо отметить, что, хотя формула Стокса выведена для сферических частиц, ее с успехом применяют для промышленных порошков, вводя представление об эквивалентном диаметре и соответствующие коэффициенты формы. Конкретные методики, приборы и методы расчета функции распределения частиц по размерам подробно описаны в работах [5–7]. Здесь лишь отметим, что седиментационный

метод редко используется для анализа ультрадисперсных металлических порошков по следующим причинам:

1) нижний предел применимости, даже в случае использования современных приборов, осуществляющих сканирование суспензии узким пучком рентгеновских лучей, составляет всего 0,1 мкм;

2) в случае порошков, склонных к агрегации, результат искажается – средний размер частиц существенно завышается.

Если первая трудность может быть в принципе преодолена использованием седиментации в центробежном поле, то проблема дезагрегации частиц ультратонких порошков в настоящее время практически непреодолима.

Широкое распределение по размерам и агрегация частиц металлических порошков являются препятствием и для применения кондуктометрического метода, основанного на анализе электрических импульсов, возникающих в установке в момент прохождения отдельной частицы через канал анализатора. Приборы, основанные на этом принципе (счетчики Коултера), в настоящее время получили довольно широкое распространение в медицине для подсчета кровяных шариков, а также для анализа порошков некоторых неорганических материалов. Описание приборов и методик проведения анализа приведено в работе [6]. Необходимо отметить достоинства кондуктометрического метода, такие как экспрессность анализа (≈ 20 с), высокая точность результатов, автоматическая регистрация данных. Однако специфическая методика приготовления пробы, представляющей собой суспензию порошка в электролите, а также сложность получения и калибровки мерных каналов существенно ограничивают применение этих приборов.

2.5.2. Рентгеновские методы исследования

Для измерения среднего размера частиц порошков иногда применяют метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Дифракционная кривая, полученная в непосредственной близости от прямого пучка, позволяет установить размер и пространственное распределение субмикроскопических областей неоднородности, которые могут быть отнесены как за счет частиц порошка, так и за счет блоков мозаики или пор. Предложено несколько конструкций установок для регистрации малоуглового рассеяния [6]. При расчете размера частиц обычно пользуются методом «трех интенсивностей», в котором предполагается, что частицы имеют сферическую форму.

Однако метод малоуглового рассеяния применяется для анализа УДП сравнительно редко. Причиной этого являются как экспериментальные трудности (малая интенсивность рассеяния и недостаточная точность ее определения), так и соображения принципиального харак-

тера. В работах, посвященных применению малоуглового рассеяния для оценки дисперсности порошковых катализаторов, приведен критический анализ этого метода. Авторы отмечают, что, применяя методику малоуглового рассеяния, следует иметь в виду, что наблюдаемая дифракционная картина может быть следствием рассеяния на блоках зерен. Поэтому необходимо определять размер частиц (зерен) дополнительно методом малоуглового рассеяния на больших углах. В случае одноблочных зерен результаты этих определений совпадают.

Исследование одних и тех же образцов различными рентгеновскими методами [6] позволяет осуществить взаимную проверку, т. к. размер внутривзеренных блоков должен быть, по крайней мере, не больше размера зерна.

2.6. Методы определения полной удельной поверхности ультрадисперсных сред

Для полной характеристики дисперсности, кроме среднего размера частиц, необходимо оценить общую удельную поверхность порошка. Зная геометрическую (или сглаженную) поверхность, связанную с размером частиц, и общую поверхность, можно вычислить внутреннюю поверхность, определяемую внутренней пористостью и микрорельефом частиц.

Общую (полную или суммарную) поверхность S_{Σ} ультрадисперсной среды обычно находят с помощью адсорбционных методов. Рассмотрению адсорбционных методов измерения удельной поверхности посвящены многие работы. Здесь приведено лишь несколько наиболее простых и часто используемых методик. Выбор той или иной конкретной методики определяется дисперсностью порошка. Так, например, для анализа грубодисперсных материалов ($S_{\Sigma} < 1 \text{ м}^2/\text{г}$) используют физическую сорбцию в жидкостях или адсорбцию тяжелых, «низкокипящих» газов (криптона, ксенона). Для ультрадисперсных систем применяют адсорбцию азота или аргона.

Удельная поверхность твердых тел может быть рассчитана по формуле

$$S_{\Sigma} = (x_m \cdot N_A / q) \cdot \chi, \quad (2.11)$$

где x_m – количество адсорбированного вещества, содержащегося в монослое на поверхности; N_A – число Авогадро; q – навеска порошка; χ – площадь, занимаемая одной молекулой газа, адсорбированного в монослое ($\chi(N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$ [32]).

Из выражения (2.11) следует, что для определения поверхности необходимо знать количество адсорбата в монослое. В настоящее время существует несколько способов измерения x_m . Рассмотрим два из них:

- 1) по точке перегиба изотермы адсорбции (точка В на рис. 2.5);

2) по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (методу БЭТ).

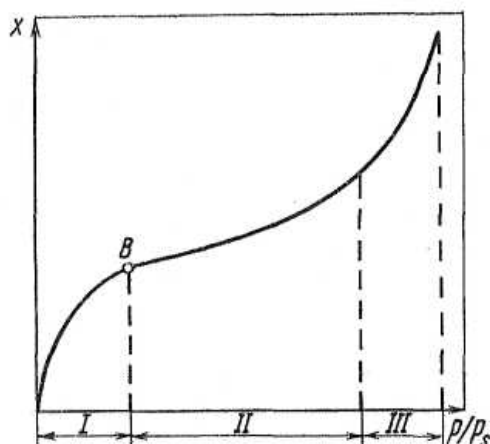


Рис. 2.5. Зависимость количества адсорбированного газа (пара) x от относительного давления p/p_s адсорбата

Брунауэром проведена классификация полученных изотерм адсорбции, т. е. зависимостей $x = f(p/p_s)$ при температуре кипения газа-адсорбата, где x – количество физически адсорбированного вещества, p/p_s – относительное давление газа-адсорбата. Исследователь выделил пять типов изотерм, из которых лишь два могут быть использованы для расчета удельной поверхности. Здесь рассмотрим один наиболее часто встречающийся вид кривой – S-образную изотерму (см. рис. 2.5). Весь диапазон давлений p/p_s можно условно подразделить на три области: I – область формирования монослоя; II – область полислоистой адсорбции; III – область капиллярной конденсации.

Для измерения поверхности используется область I, для вычисления распределения пор по радиусам – область III. В работе [7] было показано, что для приближенной оценки можно пользоваться величиной $x_s \equiv x_m$, которая представляет собой ординату точки В. Последняя является точкой перегиба изотермы адсорбции, т. е. границей области, где завершается формирование монослоя. Точку В находят обычно графически.

Более строго величина монослоя может быть определена по теории полимолекулярной адсорбции, предложенной Брунауэром, Эмметом и Теллером. Уравнение полислоистой адсорбции имеет вид

$$\frac{p}{x \cdot (p_s - p)} = \frac{1}{x_m \cdot c} + \frac{c-1}{x_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (2.12)$$

где p_s – давление насыщенных паров адсорбата над плоской поверхностью; c – постоянная, зависящая от рода газа и качества твердой поверхности.

Уравнение (2.12) может быть решено графически. В координатах $p/[x(p_s - p)] - (p/p_s)$ эта зависимость соответствует прямой линии (рис. 2.6). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат при экстраполяции к $p/p_s = 0$, равен $1/x_m c$, а $\text{tg} \alpha = (c - 1)/(x_m c)$. Находя этот отрезок и угол α из экспериментально определенной зависимости, можно получить x_m .



Рис. 2.6. Графическое решение уравнения адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера

Определение x_m как по методу БЭТ, так и с помощью точки В требует измерений адсорбции при нескольких значениях p/p_s (5–6 точек), что существенно усложняет процесс измерения. При проведении систематических анализов метод измерений может быть упрощен.

Кроме того, для образцов, имеющих одинаковую природу поверхности и отличающихся лишь дисперсностью, заполнение монослоя происходит при одном и том же значении p/p_s , различном для разных материалов. Так, например, для неокисленных порошков металлов (Fe, Pd, Mo, W) точка В находится при $p/p_s = 0,030; 0,033; 0,047; 0,030$, соответственно. В случае окиси алюминия и алюмосиликатов точка В расположена в области $p/p_s \approx 0,20$. Для окисленных ультрадисперсных металлических порошков (Fe, Ni и Co) заполнение монослоя завершается в области $p/p_s \approx 0,25$. Таким образом, при серийных анализах порошков значение удельной поверхности можно находить по одной точке изотермы адсорбции. Этот принцип лежит в основе многочисленных экспрессных методик определения S_{Σ} , из которых наибольшее распространение получили установки А.Л. Клячко-Гурвича и Г.С. Ходакова. Оба прибора, являющиеся модификациями объемной статической установки для изучения адсорбции, просты в изготовлении и эксплуатации.

Зарубежные фирмы также выпускают серийное оборудование для определения удельной поверхности порошков с помощью адсорбции газов.

2.7. Определение угла естественного откоса

Как уже говорилось в предыдущем разделе, в текучести проявляются те качества порошков, которые характеризуют их по сути именно как сыпучие тела, но в довольно жестких рамках – выходное отверстие круглой формы, часто небольшого диаметра (для Fe-порошков, например, всего 2,5 мм). Иногда последнее вызывает заклинивание порошков у выхода, особенно мелких или со значительным содержанием мелкой фракции, которые легко образуют арочные структуры, препятствующие истечению основной массы.

Характеристикой сыпучести порошков является угол естественного откоса, который определяется как угол наклона свободно насыпанного материала к горизонтальной плоскости (рис. 2.7). Величина этого угла для большинства порошков изменяется в диапазоне 25–70° [6] и всегда меньше для более сыпучего материала и, напротив, больше – для менее сыпучего.

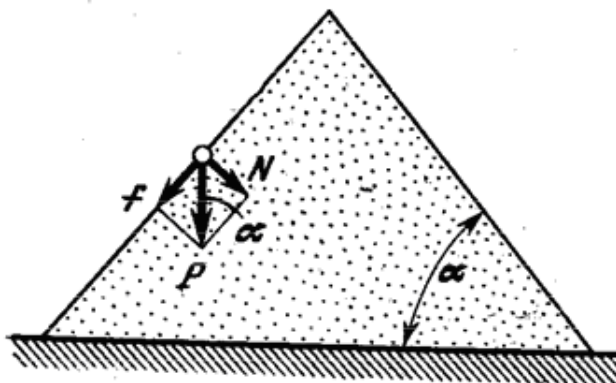


Рис. 2.7. Схема образования угла естественного откоса

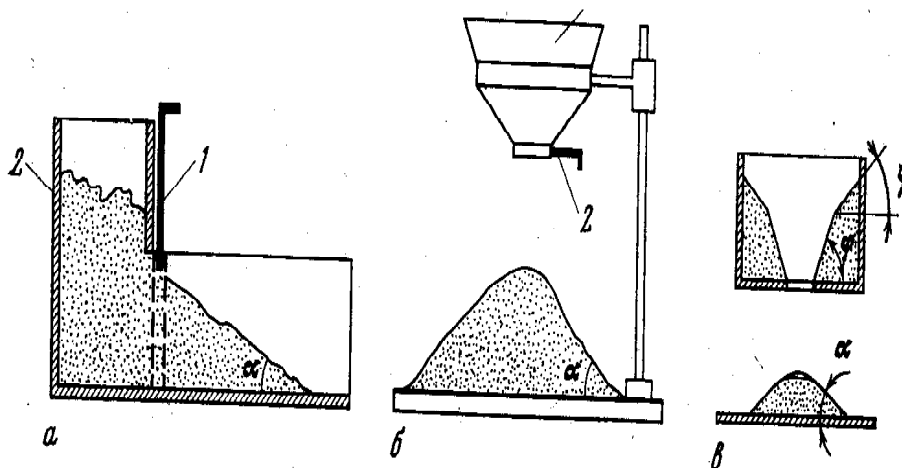


Рис. 2.8. Прибор для определения угла естественного откоса:
а: 1 – вертикальная задвижка; 2 – ящик с прозрачной передней стенкой;
б: 1 – воронка; 2 – задвижка; в – прибор обрушения

Из общих соображений и самого определения ясно, что этот угол характеризует равновесное состояние всей массы свободно насыпанного на горизонтальной поверхности порошка при отсутствии всякого принудительного воздействия на него. Физический смысл этого параметра можно представить следующим образом [6]. Выберем совершенно произвольно любую покоящуюся на поверхности конуса свободно насыпанного порошка частицу. Вес частицы P можно разложить на две составляющие – нормальную к образующей конуса, равную $N = P \cos \alpha$, и направленную вдоль этой образующей, которую можно выразить как $f = P \sin \alpha$ или $f = N \operatorname{tg} \alpha$. Для равновесия частицы необходимо, чтобы эта составляющая была уравновешена силой трения $F = \mu N$, где μ – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом трения. Отсюда следует, что $F = f$; $N \operatorname{tg} \alpha = \mu N$, где коэффициент трения $\mu = \operatorname{tg} \alpha$, а сам угол естественного откоса является в то же время углом трения.

Такое представление об угле естественного откоса делает его тождественным углу внутреннего трения между частицами, который характеризует сухое трение скольжения и трение качения между частицами порошка и определяется в механике сыпучих сред сопротивлением этой среды сдвигу.

Многими исследователями высказывается справедливое возражение, что подобное отождествление носит чисто формальный характер и потому не всегда соответствует истине. Очевидно, наиболее близко к действительности представление об угле естественного откоса как частном значении угла внутреннего трения для поверхностного слоя дисперсных материалов [6].

Методы определения этого угла, который легко замеряется любым угломером, различаются только по способу ссыпания порошка – в виде конуса или скошенного клина на горизонтальной поверхности.

Самый простой способ требует только прямоугольного ящика с застекленными стенками. Поставленный на меньшее основание, он заполняется до половины объема порошком, затем осторожно опрокидывается на длинную грань, на которую порошок ссыпается в виде скошенного клина (угол его наклона к горизонту и представляет искомый параметр).

Можно воспользоваться несколько усложненным прибором (рис. 2.8, *a*). Он состоит из ящика со стеклянной передней стенкой и вертикальной задвижкой, разделяющей его на две половины. Ссыпание порошка происходит в свободный отсек емкости после выдвигания перегородки. Шкала по вертикали и горизонтали, нанесенная на приборе, дает возможность вычислить достаточно точно величину $\operatorname{tg} \alpha$.

Прибор другой конструкции состоит из воронки с задвижкой, укрепленных на вертикальном стержне (см. рис. 2.8, *б*). После засыпки

порошка и открывания заглушки порошок ссыпается в виде горки, у которой может замеряться либо угол у основания с помощью угломера, либо высота и диаметр основания конуса для подсчета $\operatorname{tg}\alpha$ (можно измерять и то, и другое для большей надежности эксперимента).

Существует способ засыпки порошка в полый цилиндр без дна, установленный на горизонтальной плоскости. После осторожного и плавного поднимания цилиндра порошок рассыпается из него в виде конуса с наклоном к горизонтали под углом естественного откоса.

Несколько более сложен прибор, выполняемый в виде прямоугольного шкафа из оргстекла с разъемной боковой стенкой, состоящей из 18 пластинок (шесть верхних по 2 см высотой, остальные – по 1 см). По мере осторожного удаления этих пластинок, начиная с верхней, порошок ссыпается в нижнюю резервную емкость прибора, образуя клиновидный скос. Углы замеряются после извлечения каждой пластинки, начиная с шестой, т. е. при эксперименте десятикратно воспроизводится измеряемый параметр. Точность измерения составляет 1° . Можно угломером измерять сам угол, но рекомендуется расчет по $\operatorname{tg}\alpha$, для чего на торцевой стенке прибора закреплена масштабная линейка, которая дает возможность определить вертикальный катет, а горизонтальный имеет постоянную величину, равную длине рабочей емкости.

Величина угла естественного откоса более универсальна с точки зрения оценки сыпучести порошков, нежели величина текучести. Как уже говорилось в начале раздела, порошки во многих случаях не истекают через воронку (например, высокодисперсные порошки, обладающие повышенными адгезионными свойствами) или текут с перерывами, что делает невозможным оценку величины текучести.

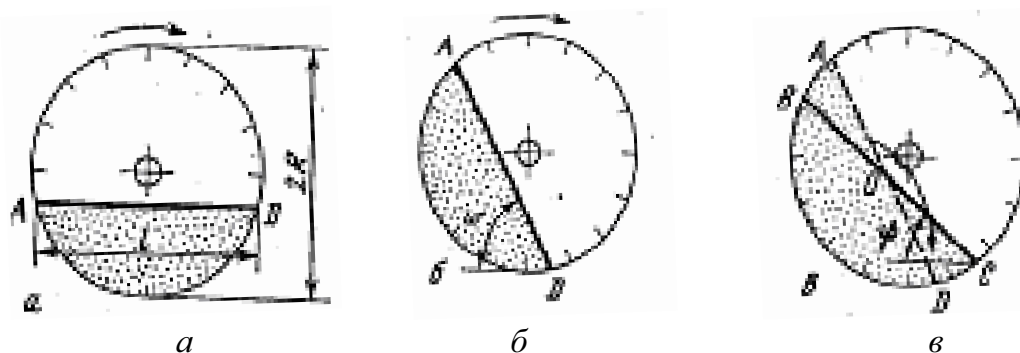
2.8. Измерение угла обрушения

Тонкие порошки и НП (с размером частиц < 10 мкм) способностью к течению в обычном понимании не обладают: через воронку даже достаточно большого диаметра они не вытекают, но через достаточно широкую щель в опорной площадке обрушиваются сразу всей массой вниз. Это характерно даже для порошков сферической формы. Такие порошки при свободной засыпке образуют ступенчатые или слоистые формы, при этом нижние слои порошка раскидываются и взрыхляются массой верхних, когда последние падают на них. Замерить угол естественного откоса у таких порошков практически невозможно, поэтому их целесообразно характеризовать углом обрушения, как и все порошки с плохой текучестью.

Для измерения угла обрушения предлагается следующий способ [6]. Порошок засыпается в емкость прямоугольной формы из про-

зрачного материала (оргстекло и т. п.), снизу снабженную пластинкой, перекрывающей выходную щель прибора. После открывания щели и прекращения высыпания части пробы вниз через прозрачную стенку рабочей емкости измеряется угол φ , который и является углом обрушения данного материала. Ценность этой несложной конструкции заключается в том, что она позволяет одновременно замерить и другие угловые характеристики – угол естественного откоса α и угол внутреннего трения φ .

Другой интересный способ определения угла обрушения (рис. 2.9) позволяет по сути дела измерять два предельных значения угла обрушения – ω и ψ .



*Рис. 2.9. Схема обрушения порошка в барабане:
а – исходное состояние; б – состояние предельного равновесия;
в – обрушение верхней половины откоса*

Способ заключается в следующем: порошок засыпается на одну треть емкости в цилиндрический барабан с прозрачной торцевой стенкой и шероховатой внутренней поверхностью; барабан очень медленно вращается, и прозрачный торец его наблюдается через оптическое устройство с измерительной угловой шкалой (точность замера углов $\pm 30^\circ$). При определенном угле поворота ω (начальное значение угла обрушения) происходит обрушение первоначального сегмента и возникновение нового с углом меньшей величины. После этого вращение барабана прекращается и измеряется значение угла ψ – конечная величина угла обрушения.

Обрушение порошкового сегмента в барабане происходит путем сползания верхней половины откоса в виде треугольной призмы ОВА и отложения сыпучей массы в нижней половине откоса в виде равновеликой треугольной призмы ОСД, как это показано на рис. 2.9. Определение углов обрушения может быть использовано для вычисления угла внутреннего трения, о чем будет сказано в следующем разделе. Конструкция установки позволяет многократно повторять испытания на одной и той же порошковой пробе.

2.9. Определение коэффициентов внутреннего и внешнего трения

Коэффициент внутреннего трения в механике сыпучих материалов для грунтов, горных пород, грузов [6] определяется по сопротивлению сыпучей среды деформации сдвига. При этом, как правило, не принимается во внимание сила сцепления между частицами, т. е. делается допущение, что сыпучая среда представляет собой среду идеальную, в которой противодействие сдвигу определяется только преодолением нормального усилия. Кроме того, при статистическом обобщении сил трения отдельных частиц в материале, которые создают измеряемую совокупную силу трения, предполагается условное существование реальной силы, непрерывно распределенной по поверхности всей совокупности частиц. Это второе допущение связано уже с представлением дисперсного материала как сплошной среды.

Приняв эти ограничения, введем понятие коэффициента внутреннего трения. Если T – сдвигающее усилие, N – нормальное (рис. 2.10, а), которые приложены к системе в целом, то

$$T = fN, \quad (2.13)$$

где f – некоторый коэффициент пропорциональности, который и называется коэффициентом внутреннего трения.

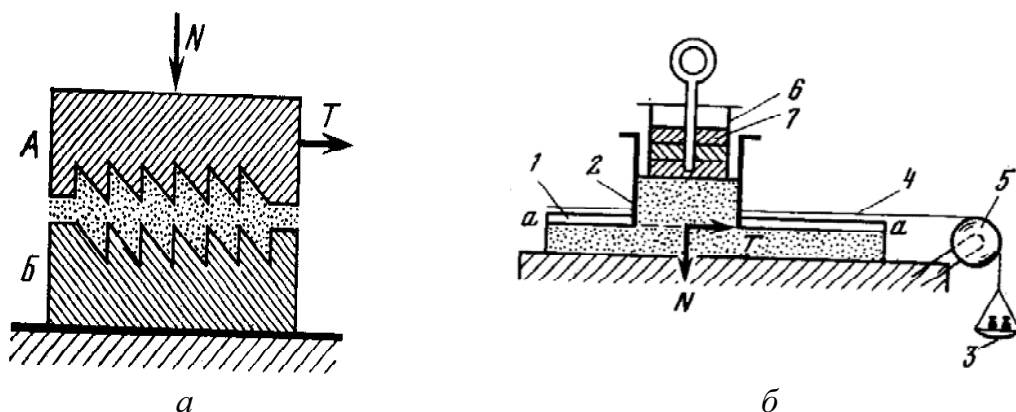


Рис. 2.10. Схема (а) и прибор (б)

для определения коэффициента внутреннего трения:

а: А – подвижная часть; В – неподвижная основа; N – нормальная нагрузка;

T – сдвигающее усилие; б: 1 – полый закрепленный на столе желоб;

2 – коробка без дна; 3 – чашечка для грузов; 4 – шнур;

5 – блок; 6 – рамка; 7 – прижимные пластины

На рис. 2.11 в прямоугольных координатах изображена типичная зависимость T от N , откуда видно, что коэффициент внутреннего трения f может быть определен в соответствии с (2.13) как $\operatorname{tg}\varphi$, где φ – угол внутреннего трения. В механике сыпучих сред он определяется как угол меж-

ду предельными касательными и нормальными к сдвигающим усилиям напряжениям.

Определение угла внутреннего трения, таким образом, дает возможность вычислить как его тригонометрическую функцию значение коэффициента внутреннего трения порошка, который считается основным физико-механическим параметром любого сыпучего материала. Учитывая относительность определения этих величин, правильно было бы использовать их только для сравнительной оценки, не говоря уже о том, что сравнение числовых значений, определенных различными методами, не представляется возможным.

В предыдущем разделе говорилось о приспособлении несложной конструкции для определения угла внутреннего трения по углу откоса φ порошка, оставшегося в емкости после высыпания некоторой его части.

В том же разделе описана конструкция вращающегося барабана для определения угла обрушения. По определенным в соответствии с вышеописанным методом углам ω и ψ возможно вычислять угол внутреннего трения φ и силы сцепления между частицами C . Выведенные соотношения получены на основании применения законов механики сплошных сред к результатам эксперимента:

$$\varphi = \psi - \operatorname{arcctg} \times \left[\frac{2}{\sin 2(\omega - \psi)} - \frac{4\sqrt{R^2 - \frac{l^2}{4}}}{l \cos^2 \frac{\omega - \psi}{2} - \sqrt{R^2 - \frac{l^2}{4}} \sin(\omega - \psi)} \right]; \quad (2.14)$$

$$c = 981C_n \left[\frac{l}{2} - \sqrt{R^2 - \frac{l^2}{4}} \operatorname{tg} \left(\frac{\omega - \psi}{2} \right) \right] \frac{\operatorname{tg}(\omega - \psi) \sin(\psi - \varphi)}{2 \cos \varphi}, \quad (2.15)$$

где R – радиус барабана; l – длина откоса; C_n – насыпная плотность.

Применение этой конструкции прибора для металлических порошков удобно еще и потому, что барабан может быть снабжен нагревателем в виде навитой спирали, позволяющим испытывать порошки при повышенных температурах до 600 °С. Контроль температуры осуществляется с помощью термпары, погруженной прямо в порошок.

С целью определения коэффициента внутреннего трения может быть применен прибор для испытания горных пород, который пригоден

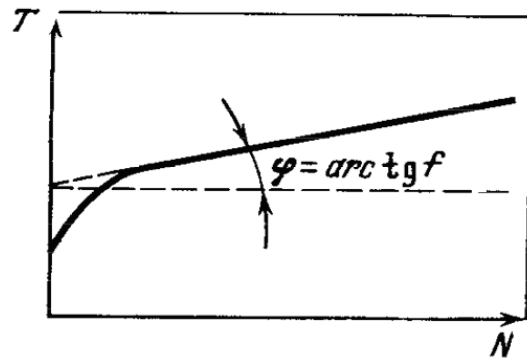


Рис. 2.11. Характер зависимости сдвигающего усилия T от нормальной нагрузки N

для металлических порошков. Схема прибора дана на рис. 2.10, б. Коробка без днища, движущаяся по полному неподвижному желобу с направляющими $a-a$, засыпается порошком так, чтобы он заполнил нижнюю часть ее объема. Полное пространство внутри желоба до самых направляющих также засыпается порошком. На ровную поверхность порошка в коробке помещают рамку с прижимными пластинками, вес которых строго определен. Затем на весовую чашку, соединенную с коробкой шнуром, перекинутым через блок, постепенно добавляют гири до тех пор, пока коробка не начнет двигаться вдоль желоба. Сопротивление движению пустой коробки, равно как и сопротивление вращению блока, через который перекинут шнур, компенсируется заранее подобранными добавочными разновесами при незагруженном порошком приборе.

Для определения угла внутреннего трения сначала рассчитывают нормальные и касательные напряжения по плоскости сдвига. Первые вычисляются по формуле

$$N = \frac{g_1 + g_2}{S} + hC_n, \quad (2.16)$$

где g_1 – вес гирек; g_2 – вес прижимных пластин; S – площадь сечения коробки; h – высота сыпучего материала в коробке; C_n – его насыпная плотность.

Касательные напряжения выражаются соотношением

$$T = \frac{g_3(1 - r_{\delta n} \sqrt{2})}{S}, \quad (2.17)$$

где g_3 – вес гирек на чашке (за вычетом веса гирь, уравнивающих собственное сопротивление движению блока и коробки); $r_{\delta n}$ – коэффициент сопротивления вращению блока.

По вычисленным значениям строят график зависимости T от N , и по нему определяют тангенс угла наклона кривой к оси N , т. е. коэффициент внутреннего трения, и сам угол внутреннего трения по углу между кривой и осью N .

Поскольку величина коэффициента внутреннего трения является очень важной физико-механической характеристикой сыпучего материала, то предпринимаются попытки найти аналитическую форму его выражения через другие порошковые параметры. При этом второе ограничение, о котором говорилось в самом начале раздела, снимается, т. к. дисперсный материал рассматривается как таковой, а не как сплошная среда.

В наиболее общем виде выражена зависимость коэффициента внутреннего трения идеально сыпучего материала через плотность укладки частиц порошка K . Эта зависимость имеет пока характер первого приближения, но выражение коэффициента внутреннего трения через

параметр K , зависящий от размеров частиц и состояния их поверхности, придает этому соотношению универсальный характер:

$$f = \operatorname{tg} \alpha + A \frac{K - K_{\min}}{K_{\max} - K}, \quad (2.18)$$

где α – угол естественного откоса; A – постоянная; K – фактическая плотность укладки сыпучей среды; $K_{\min} = C_H/C_{\text{нук}}$; $K_{\max} = C_V/C_{\text{нук}}$.

Определяя экспериментально величину коэффициента внутреннего трения, существенно при этом оценивать ее взаимосвязь с другими параметрами порошка (хотя бы в границах эксперимента), причем в первую очередь с теми, которые определяют его сопротивление сдвиговой деформации. Таковыми являются форма частиц (характеризуется коэффициентом формы χ) и плотность укладки, поскольку именно они сильнее всего влияют на число контактов и суммарную площадь этих контактов в порошке. Установлена зависимость коэффициента внутреннего трения не только от указанных факторов, но также и от величины среднего диаметра частиц и коэффициента вариации, который характеризует диапазон полидисперсности материала, т. е.

$$f = f(\bar{\alpha}, \chi, K, \eta). \quad (2.19)$$

Получение по результатам эксперимента даже частной формы подобной зависимости, справедливой для определенных диапазонов указанных параметров, дает возможность некоторой объективной оценки физико-механических свойств порошков хотя бы в ограниченных пределах.

Известна зависимость между относительной плотностью укладки частиц θ (в %) и коэффициентом внутреннего трения $\operatorname{tg} \varphi$, выраженная через коэффициент бокового давления компактного, но непрессованного материала:

$$\theta_{\xi} = t g^2 \left(45 - \frac{\varphi}{2} \right). \quad (2.20)$$

Для медных порошков получено хорошее совпадение результатов эксперимента с теоретическими расчетами по формуле (2.20) [6].

Коэффициент внешнего трения характеризует взаимодействие порошка на границе «порошок – стенка». Явление это представляет собой весьма сложный и мало исследованный процесс, ни природа которого, ни закономерности до сих пор как следует не изучены. Количественная оценка этого коэффициента возможна на основе тех же методов, которые используются для сыпучих горных пород. В последних эта характеристика определяется при помощи приборов, называемых трибометрами, которые бывают с наклонной рабочей поверхностью (трибометры самотечного действия) и горизонтальной (трибометры с принудительным перемещением).

Трибометры первого типа представляют собой наклонную плиту, вмонтированную в плоскую коробку с вертикальными бортиками. Угол наклона плиты может изменяться от 0 до 60°, что определяется по укрепленному на приборе угломеру. Порошок засыпается на плиту тонким слоем, и плита поднимается. Угол, при котором начинается скольжение порошка, фиксируется специальной защелкой. Он и является углом внешнего трения, а тангенс его коэффициентом внешнего трения порошка.

Трибометр с горизонтальной рабочей поверхностью может быть выполнен на основе уже описанной установки для определения коэффициента внутреннего трения (см. рис. 2.10, б) с той лишь разницей, что на направляющие желоба, по которому движется емкость без дна с засыпанным порошком, укладывается полоса какого-либо материала (сталь, дерево), так что сдвиг коробки теперь будет характеризовать силу трения скольжения между частицами порошка и материалом полосы, по которой движется заполненная порошком коробка. Вся методика выполнения эксперимента и расчета полученных данных сохраняется в том же виде, как было описано ранее.

2.10. Испытание микротвердости частиц

Микротвердость представляет собой другую весьма важную физико-механическую характеристику порошков, имеющую для них гораздо более универсальное значение, чем для монолитных материалов, прочностные и пластические характеристики которых могут исследоваться всевозможными методами. Что же касается порошков, то для них испытания на микротвердость представляют единственную в своем роде возможность исследования способности частиц порошка к деформированию и оценки локальной прочности и пластичности отдельных частиц или их участков, не прибегая при этом к компактированию и, следовательно, дополнительному наклепу частиц исследуемого материала.

Если коэффициенты внутреннего и внешнего трения, рассмотренные выше, характеризуют порошок как совокупную дисперсную систему и определяются, в конечном счете, суммарными морфологическими особенностями его частиц, то микротвердость является физико-механической характеристикой внутренней структуры этих частиц, зависящей от их химической природы, фазовых составляющих, степени искаженности кристаллической решетки, внутреннего наклепа, распределения примесей и т. д.

Замер величины микротвердости производится в нескольких отдельных частицах типичной для данной пробы морфологии и размера, чтобы получить таким образом достоверные сведения о порошке в целом. Методика измерения микротвердости в порошках изложена

во многих работах [4, 6]. Основными приборами для определения микротвердости являются ПМТ-3, ПМТ-5.

Значение микротвердости рассчитывается по формуле

$$H = 1,8544P/l^2, \quad (2.21)$$

где P – нагрузка на индентор; l – длина диагонали отпечатка.

Приборы ПМТ-3 и ПМТ-5 позволяют проводить испытания под нагрузками 2–200 г, но для порошковых материалов верхний предел обычно не превышает 100 г. Чаще всего диапазон нагрузок, при которых испытываются порошки, определяется 10–30 г [4]. Так, отпечаток индентора в частицах порошка Fe при нагрузке 30 г составляет по линейной протяженности 15–20 мкм. Если учесть, что методика определения предполагает, что расстояние от края частицы до отпечатка должно составлять не менее 1,5 диагонали отпечатка, то с достаточной достоверностью и надежностью измерения могут проводиться на частицах, превышающих 40–50 мкм. Поэтому микротвердость на порошках обычно определяется при малых значениях нагрузки.

Позднее были созданы приборы, позволяющие проводить измерения при малых и сверхмалых нагрузках, от 0,3 г, но полученные при таких нагрузках результаты имеют качественное отличие от тех, которые получаются при нагрузках, достаточно значительных.

Созданы также установки для определения микротвердости с использованием сканирующего телевизионного электронного микроскопа, что повысило не только скорость измерений, но и точность результатов, их сходимость.

Особое место в исследовательской практике заняли методы микротвердости, основанные на измерении диаметра и глубины погружения индентора в исследуемый материал [6]. К последним относится метод кинетической микротвердости, разработанный в ИМЕТ АН СССР и основанный на непрерывной автоматической регистрации микровдавливания алмазного наконечника в виде двух- и трехкоординатной диаграммы «нагрузка – глубина погружения – время». В результате исследования кинетики микровдавливания на трех стадиях (активное нагружение, выдержка отпечатка под нагрузкой и разгружение; возможно повторное нагружение) достигается качественная аналогия между методиками испытания на вдавливание и на растяжение (сжатие).

Физическое значение твердости под нагрузкой является более обоснованной величиной и менее условной, чем при традиционном способе измерения, и снятие даже двухкоординатной диаграммы «нагрузка – глубина вдавливания индентора» дает широкие возможности получения интересной и разносторонней информации об исследуемом объекте с помощью прибора УПМ-1.

Схема такой диаграммы типичного характера приведена на рис. 2.12, *a*. Прежде всего, по участку нагружения определяют величину микротвердости под нагрузкой, так называемую невосстановленную микротвердость, по формуле

$$H = CP/h^2, \quad (2.22)$$

где H – микротвердость; C – коэффициент, зависящий от формы индентора (для стандартной четырехгранной пирамидки с углом 136° при вершине $C = 37,8$); P – нагрузка; h – глубина погружения индентора при данной нагрузке.

По физическому смыслу кинетика движения индентора на участке нагружения характеризует микропластическую деформацию объекта в условиях сосредоточенного нагружения. Участок разгрузки характеризует упругие свойства материала. Они могут быть количественно оценены либо по величине относительного изменения глубины отпечатка $(h - h_{ocm})/h$, либо по углу наклона участка разгрузки θ . Прирост глубины отпечатка при выдержке под нагрузкой характеризует микроползучесть объекта.

Изучение формы диаграммы вдавливания говорит о том, что кривая разгрузки имеет обычно два участка (см. рис. 2.12): участок (1), начальный, близкий к линейному, характеризующий упругую релаксацию энергии в области, прилежащей к отпечатку; участок (2), который характеризует необратимые деформации (пластические, хрупкие разрушения). Этот участок может быть размытым и нечетким при малой величине упругой энергии, недостаточной для релаксации деформации. Именно в этой области у хрупких материалов образуются трещины.

Критерием оценки деформационной и релаксационной способности исследуемого материала является отношение работы остаточного формоизменения A_{of} (которая пропорциональна площади между участками нагружения и разгрузки) к полной работе, затраченной на вдавливание A (которая характеризуется общей площадью под кривой нагружения). Полную работу можно представить как сумму работ остаточного формоизменения A_{of} и сил последствия A_{rel} :

$$A = A_{of} + A_{rel}. \quad (2.23)$$

Тогда вышеназванный критерий выразится в виде

$$\frac{A_{of}}{A_{of} + A_{rel}} = \frac{A_{of}}{A}. \quad (2.24)$$

Этот критерий может характеризовать жесткость кристаллической решетки и ее способность к релаксации энергии.

Если, кроме рассмотренной зависимости, регистрировать также изменение глубины отпечатка со временем, то по скорости движения

индентора можно судить о скорости пластического течения в образце, которая, в свою очередь, зависит от модуля сдвига и характера атомных связей в кристаллической решетке материала.

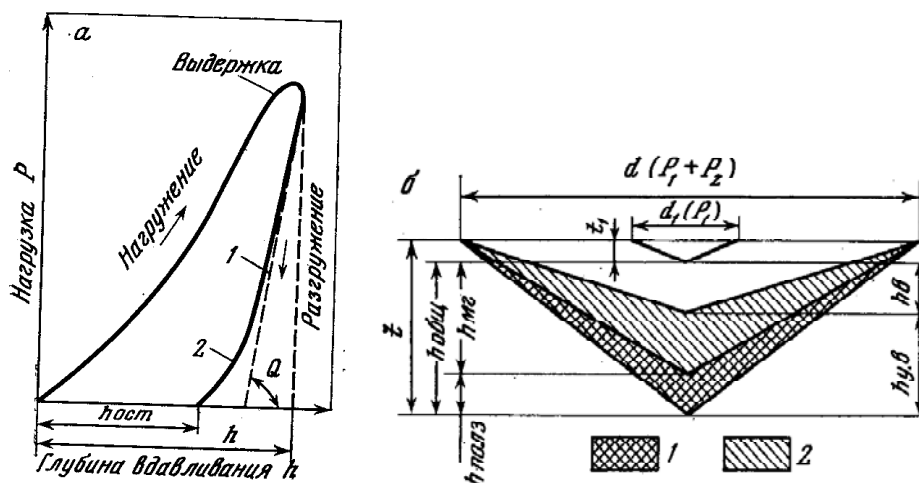


Рис. 2.12. Диаграммы испытания на микротвердость:
а – по методу кинетической микротвердости; *б* – при работе на приборе ИМАШ:
 1 – ползучесть, 2 – упругое восстановление

Другой метод, дающий возможность при вдавливании индентора получить не только объемную величину твердости, но и механические параметры, которые характеризуют упруго-пластические свойства материала по его сопротивлению вдавливанию, связан с использованием интерференционного глубиномера ИМАШ [6]. Этот прибор дает возможность по экспериментальным данным вычислить упругое восстановление отпечатка, ползучесть и собственно твердость (по восстановленному и невосстановленному отпечаткам).

На рис. 2.12, *б* приведена схема перемещения индентора на различных этапах эксперимента. Вначале индентор вдавливается в исследуемый образец только под действием предварительной нагрузки P_1 , в результате чего на поверхности объекта создается отпечаток d_1 некоторой глубины t_1 , регистрируемой по шкале интерферометра черной полосой и служащей началом отсчета для измерения глубины вдавливания под действием основной нагрузки P_2 , которая добавляется к предварительной.

Как только индентор оказывается под действием нагрузки $(P_1 + P_2)$, мгновенно измеряется глубина отпечатка ($h_{мг}$), т. е. глубина, обусловленная действием груза P_2 .

После выдержки под нагрузкой $(P_1 + P_2)$ определяется глубина внедрения индентора $h_{полз}$, характеризующая ползучесть материала. Величина $h_{мг} + h_{полз} = h_{общ}$ характеризует общую глубину проникновения индентора в материал при невосстановленном отпечатке.

Для определения упругого восстановления материала основную нагрузку P_2 снимают, дают выдержку и затем измеряют величину упругого восстановления отпечатка $h_{ув}$ под действующей предварительной нагрузкой P_1 . Разность $(h_{общ} - h_{ув}) = h_в$ дает величину восстановленной глубины отпечатка, а после снятия предварительной нагрузки P_1 на образце можно, как на обычном приборе ПМТ-3, замерить диагональ восстановленного отпечатка (d) либо вычислить по соотношению $d = 7h_{общ} + d_1$. Считая, что $P = P_1 + P_2$, вычисляют твердость по стандартной формуле (2.16).

Все остальные характеристики вычисляют по отношению соответствующих глубин отпечатков к общей глубине погружения индентора при невосстановленном отпечатке $h_{общ}$ (в %).

Таким образом, определение микротвердости не только дает объемную величину твердости, но и позволяет рассчитать некоторые механические характеристики образца, поскольку при вдавливании индентора в материал происходит процесс деформации и совершается работа смещения некоторой его части относительно основной массы частицы. Особенность этих процессов состоит в том, что они локализованы в очень малых объемах и участках поверхности. Но именно это обстоятельство и делает метод микротвердости весьма ценным при исследовании порошков, частицы которых чаще всего составляют доли миллиметра.

В методе математического прогнозирования свойств спеченных материалов [6] выходными параметрами служат прочностные характеристики изделий, расчет которых ведется на основе определения твердости и микротвердости отдельных частиц порошка. Выведены соотношения, позволяющие рассчитать предел прочности при растяжении σ_B и поперечное сужение ψ по двум значениям микротвердости, полученным для разных величин нагрузки H_1 и H_2 . Эти зависимости имеют следующий вид:

$$\sigma_B = \frac{H_1 - H_2}{12,42H_2 - 7,8H_1}; \quad (2.25)$$

$$\psi = \frac{1,65H_2 - H_1}{10,2H_2 - 7,8H_1}. \quad (2.26)$$

Как уже говорилось выше, обычная статическая микротвердость для подавляющего числа металлических порошков замеряется при нагрузках < 100 г, т. е. как раз в тех пределах, когда уже начинает нарушаться закон механического подобия Кирпичева–Кика. Это нарушение выражается в том, что полученный при эксперименте результат зависит от нагрузки (при соблюдении этого закона определяемое число твердости не должно зависеть от величины нагрузки).

Особенно четко это нарушение проявляется при $P < 10$ г. Эти аномалии связаны с тем, что при малых давлениях на индентор возрастает роль поверхностных и прилежащих к ним участков объекта. В последних при вдавливании индентора легко возникают жесткие дислокационные сетки, которые при снятии нагрузки не могут релаксировать полностью из-за барьерного препятствия поверхности этой релаксации. Области действия таких дислокационных образований столь малы, что не всегда могут быть выявлены даже методами электронной микроскопии, хотя суммарное их воздействие существенно влияет на определяемую величину. Следовательно, при малых нагрузках (особенно < 10 г) измеряется не равновесная, а динамическая микротвердость, поэтому при таких нагрузках необходимо существенно увеличивать время выдержки под нагрузкой, чтобы максимально приблизиться к равновесной. Кроме того, значения такой микротвердости без поправок часто не являются той однозначной, объемной характеристикой твердости материала, которой ее принято считать для значений, определенных при больших нагрузках.

Микротвердость является весьма ценной физико-механической характеристикой не только в силу того, что дает возможность судить о сложных и неоднородных деформационных процессах в частицах порошка, но также и потому, что содержит чисто практическую, утилитарную информацию об объемной твердости этих частиц. Интересен один из методов вычисления объемной составляющей микротвердости, т. е. той части ее общей величины, которая по физическому смыслу приближается к физической константе.

Вычисление этой истинной твердости возможно при учете влияния поверхности отпечатка. Если исключить из измеренного значения микротвердости часть, которая обусловлена действием таких факторов, как наклеп поверхности при вдавливании индентора, силы взаимного трения между ним и образцом, микротрещины на испытуемом участке и т. п., то оставшаяся величина будет представлять определенную физическую характеристику твердости для данного материала. Другими словами, измеренную величину микротвердости $H_{изм}$ можно представить как сумму объемной составляющей H , характеризующей практически твердость самого материала в измеренном микрообъеме, и добавочной величины, которая обусловлена упрочнением поверхности при вдавливании пирамидки. Это добавочное слагаемое можно учесть, если ввести понятие удельной поверхности отпечатка, т. е. площади, приходящейся на единицу его объема, и величины увеличения микротвердости на единицу удельной поверхности C_s . Тогда суммарную микротвердость можно записать в виде

$$H_{изм} = H + \frac{mC_s}{l_i}, \quad (2.27)$$

где m – постоянная, определяемая размерами индентора; l_i – диаметр отпечатка.

Определением значения C_s или mC_s можно легко найти величину H , т. е. твердость, свободную от влияния поверхности. Это можно сделать по двум значениям микротвердости, определенным при различных величинах отпечатков. С учетом соотношения (2.25) получим для этих двух значений:

$$mC_s = \frac{H_{1изм} - H_{2изм}}{(1/l_1) - (1/l_2)}, \quad (2.28)$$

откуда следует:

$$H = H_{изм} - \frac{mC_s}{l_i} = H - \frac{mC_s}{l_2}. \quad (2.29)$$

Величина H измеряется с погрешностью эксперимента.

Обычно для исследования порошков на микротвердость из них приготавливают шлифы со связующими компонентами (шеллак, бакелит, оргцемент АКР), для чего смешивают пробу с этими материалами, затем прессуют при удельном давлении $\sim 1-2$ т/см² и в течение 1 ч выдерживают в сушильном шкафу при 100–140 °С для полимеризации связки. После этого готовят качественный шлиф по обычной методике.

2.11. Испытание порошков на слипаемость

Ранее уже говорилось о том, что в тонких и сверхтонких порошках, масса частиц которых очень мала, как и гравитационные силы, воздействующие на них, значительно возрастает роль поверхностных взаимодействий между частицами. Влияние этих последних может существенно исказить или даже нейтрализовать действие гравитации. Так, например, даже при отсутствии временных ограничений невозможна седиментация в поле силы тяжести для частиц в десятые доли микрометра и менее, зато броуновское движение становится преобладающим выражением динамики движения таких частиц в вязкой среде, их самих можно уподобить крупным молекулам.

Металлические порошки, как и любые другие сыпучие материалы, характеризуются специфическими аутогезионными взаимодействиями, т. е. взаимными связями различной физической природы между частицами, которые препятствуют разъединению последних без применения внешних усилий. Присущие всем дисперсным материалам, эти связи

проявляются тем или иным образом в различных свойствах порошков, зависящих от них. Однако с ростом дисперсности роль межчастичных взаимодействий возрастает и выражается в увеличении слипаемости частиц порошка благодаря возрастанию сил сцепления между ними, что вызывает повышенную агрегированность, а при хранении – нежелательное явление слеживаемости, к которому наиболее склонны тонкие порошки с пластинчатой и чешуйчатой формой частиц.

Аутогезионные взаимодействия между частицами обусловлены как факторами внутренней физической природы (электростатические, вандер-ваальсовы силы), так и некоторыми внешними причинами. Они возрастают, например, при росте шероховатости поверхности, усложнения и разветвления формы частиц, увеличения влажности порошков, вызывающей на поверхности частиц действие капиллярных сил вогнутых менисков, которые образуются при конденсации паров жидкости вблизи точек межчастичных контактов.

При возрастании сил сцепления затрудняется качественное перемешивание порошков при приготовлении порошковых смесей, что неизбежно сказывается неблагоприятным образом на качестве прессовок и изделий из таких смесей. Силы аутогезии вызывают образование прочных конгломератов из мелких частиц, создание сеток и арочных структур в объеме порошка, что значительно снижает сыпучесть таких порошков, увеличивает рыхлость их укладки при свободной засыпке и принудительном уплотнении, препятствует свободному истечению через отверстия. Кроме того, эти же силы затрудняют приготовление препаратов для анализа порошков, образуя агрегаты, которые мешают оценить действительный размер частиц, поскольку объектом определения становятся не сами частицы, а их вторичные коагуляционные образования. Погрешность определения размеров за счет такой агрегированности для мелкодисперсных фракций может достигать 200 %.

В литературе межчастичные взаимодействия традиционно именуют адгезионными, хотя в строгом смысле слова адгезия означает взаимодействие частиц порошка с твердой поверхностью макроскопических тел, что обуславливает прилипание частиц к стенкам емкостей, прессформ и различных аналитических аппаратов. Однако поскольку характер сил аутогезии и адгезии принципиально не различается, а прямое экспериментальное определение аутогезионных взаимодействий для большинства порошков технически не осуществимо, то о них принято судить по экспериментально доступным определению адгезионным взаимодействиям. Поэтому при дальнейшем изложении, как и ранее, мы будем употреблять термин «адгезия» в общеупотребительном смысле, распространяя его и на аутогезионные связи.

Из всего вышеизложенного ясно, насколько существенной является количественная оценка сил прилипания среди прочих диагностических признаков порошка при решении практических вопросов изготовления порошковых материалов.

Ранее уже говорилось о способах диспергирования проб для микроскопического анализа. В частности, признанным является метод воздействия на суспензию порошка полем высокой звуковой частоты с помощью прибора типа УЗДН. Но существуют способы надежного разрушения вторичных агрегатов в сухом состоянии при воздействии на них электрического поля. Ценность этих способов состоит еще и в том, что они позволяют оценить величину сил прилипания тем или иным образом.

Прежде всего, это метод, основанный на компенсации сил прилипания силами кулоновского взаимодействия между частицей и поверхностью электрода под напряжением. Схема прибора приведена на рис. 2.13. Частицы исследуемой пробы наносятся на электропроводный слой (2) стеклянной пластинки (1), которая помещается внутри герметической полости. Гайка (3) и клемма (9) служат контактами для подключения источника регулируемого высокого напряжения, которое создает электростатическое поле между параллельными электродами – электропроводящим слоем с частицами порошка (2) и сеткой (5). Внутри полости через штуцер (7) создается газовая среда (порядка нескольких атмосфер) для обеспечения лучшей электрической плотности между электродами и попутного изучения влияния различных сред и давлений на силы прилипания.

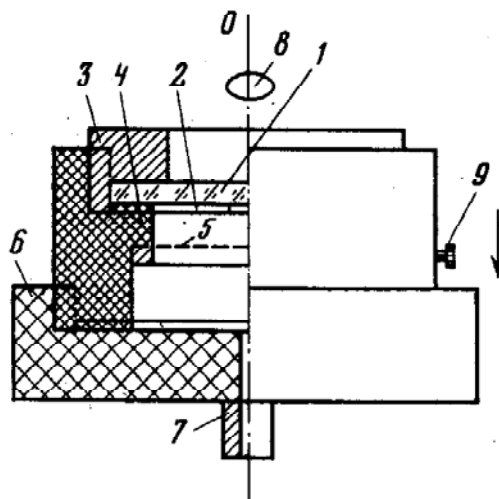


Рис. 2.13. Схема прибора для определения сил прилипания и разрушения агрегатов в порошке:

- 1 – стеклянная пластинка; 2 – электропроводящий слой; 3 – контактная гайка;
 4 – прокладка уплотнитель; 5 – электрод в виде густой металлической сетки;
 6 – плотная крышка с резьбой из прозрачного диэлектрика; 7 – штуцер для подвода газа; 8 – микроскоп; 9 – клемма для подключения к генератору

Описанное устройство помещается под микроскопом (8), в поле обзора которого выбирается наиболее крупная частица. Определяются ее линейные размеры, по которым она потом аппроксимируется сферой с диаметром, равным ее среднеарифметическому диаметру по двум измерениям, и на электроды устройства подается напряжение (сначала минимальное).

Наблюдая под микроскопом выбранную частицу и постепенно увеличивая напряжение, фиксируют то его значение, при котором частица отрывается от прокладки. Затем выбирают новый объект наблюдения, и измерения повторяются. Так, после ряда замеров, проведенных для частиц последовательно убывающего размера, можно оценить силы прилипания в терминах напряженности электрического поля и обеспечить разрушение конгломератов в порошке. Относительная сила прилипания F_{on} рассчитывается для эквивалентной сферической частицы по формуле:

$$F_{on} = AU^2/r_s, \quad (2.30)$$

где U – напряжение на электродах в момент отрыва частицы; r_s – радиус эквивалентной сферы; A – постоянная, определяемая соотношением:

$$A = 0,42\pi^2 \varepsilon_0 / d^2 \rho g, \quad (2.31)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная; d – расстояние между электродами; ρ – плотность материала образца; g – ускорение свободного падения.

Для частиц тугоплавких материалов типа W, Re, Ta, Mo, размер которых лежит в пределах 0,5–25,0 мкм, напряженность электрического поля, при которой полностью разрушаются все связи, обусловленные силами прилипания, составляет не более 20 кВ/см.

Другой метод связан с воздействием переменного электрического поля на агрегированный порошок, в результате чего достигается полное разрушение вторичных конгломератов, образованных за счет слипаемости частиц друг с другом. Этот метод рекомендуется для подготовки пробы порошка к анализу дисперсности, например микроскопическим методом. Хотя количественные расчетные зависимости этим методом получить не удастся, с его помощью вполне возможна качественная оценка сравнительного характера слипаемости по параметрам примененного электрического поля и длительности его действия на различные объекты исследования.

Схема установки приведена на рис. 2.14. Исследуемый порошок помещается в замкнутую герметизированную емкость (3) и в течение определенного времени подвергается воздействию переменного электрического поля соответствующей напряженности и частоты, что определяется напряжением на электродах, величина которого контролируется с помощью киловольтметра. Последующее микроскопическое изучение обработанной пробы дает

возможность оценить воздействие примененной обработки и влияние различных параметров эксперимента на качество дезагрегирования.

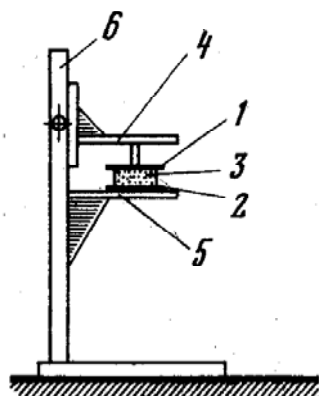


Рис. 2.14. Схема установки для дезагрегирования порошков в переменном электрическом поле:
1, 2 – электроды; 3 – емкость с порошком;
4, 5 – опоры на кронштейнах; 6 – стойка

Скоростная киносъемка процесса, протекающего в межэлектродном промежутке, показала, что разрушение агрегатов происходит под действием как электрических, так и динамических сил, возникающих при ударах частиц о поверхность электродов и при соударениях их между собой.

Экспериментальная проверка метода была проведена на порошках Al_2O_3 и Al , полученного распылением его расплава. Для них были установлены параметры наиболее благоприятного режима обработки: напряженность $E - (6-7) \cdot 10^5$ В/м, частота $f = 225-300$ Гц, длительность 4–6 мин.

Силы прилипания можно оценивать по отрыву прилипших к поверхности установки частиц при обдуве ее воздушным потоком. Скорость этого потока, при которой происходит отрыв частиц определенного размера, называют скоростью отрыва и величиной ее косвенно характеризуют адгезионные взаимодействия частиц данного порошка.

В случае достаточно крупных частиц возможно непосредственное измерение сил сцепления между ними способом, применяемым для кристаллов с линейным размером $\sim 2-3$ мм. Для таких определений используется установка (рис. 2.15). Основной частью ее является магнитоэлектрическая система гальванометра (1). К стрелке гальванометра приклеивается частица *a*, к манипулятору рейтера (2) – частица *б*; они приводятся в соприкосновение, что контролируется при помощи микроскопа (3), и через рамку гальванометра пропускается ток. Предварительная градуировка крутящего момента рамки по величине тока дает возможность оценить величину усилия, приложенного к соприкасающимся частицам. После некоторой выдержки через рамку пропускают ток обратного направления, постепенно увеличивая его, что соответствует росту усиления обратного знака. Момент разру-

шения контакта фиксируется через микроскоп. По величине соответствующего ему тока определяется величина усилия разрыва контакта.

Силы прилипания можно характеризовать разрывной прочностью порошковых слоев. Для рыхлых и достаточно грубых порошков можно воспользоваться следующим методом. Диск диаметром 5–6 мм, подвешенный к коромыслу торсионных весов, покрывают липкой смазкой (вазелин, олифа и т. п.), приводят в соприкосновение с порошком, а затем отрывают с прилипшей частью слоя. Контакт со слоем порошка обеспечивается легким прижатием диска с усилием $\sim 0,1$ Н, прибор позволяет измерять прочность до 1 Па.

Более совершенной установкой подобного принципа действия является устройство, схема которого приведена на рис. 2.16. Его рабочая капсула с порошком представляет собой две стеклянные, пригнанные плотно друг к другу торцами цилиндрические трубки – (1) и (3). Внутри такой разъемной капсулы находится порошок (2), который уплотняют грузом (5) через плунжер (4).

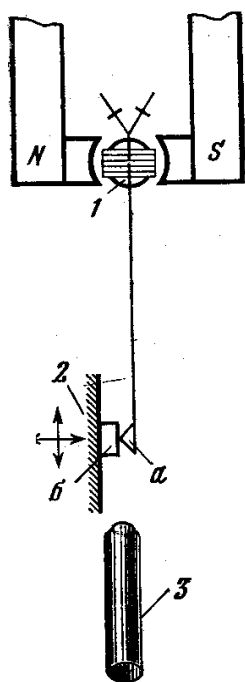


Рис. 2.15. Схема устройства для измерения сил сцепления в контакте между отдельными кристаллами

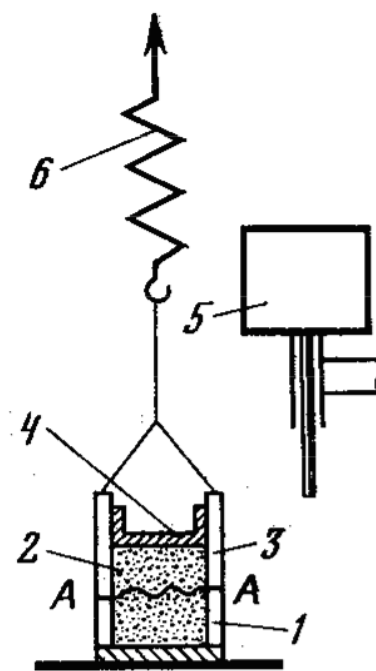


Рис. 2.16. Схема прибора для измерения сил адгезии по прочности слоев порошка на разрыв

После уплотнения верхнюю часть капсулы соединяют через калиброванную пружину (б) с электромотором и при помощи этой системы разрывают уплотненный порошок по сечению А–А. Слипаемость характеризуется величиной прочности слоя, определенной по разности приложенно-

го усилия разрыва и веса верхней трубки с плунжером и порошком внутри нее, отнесенной к площади поперечного сечения цилиндрической капсулы. Такая установка может быть оснащена нагревательным элементом, позволяющим проводить измерения при температуре до 300 °С.

Аутогезионная прочность тонкодисперсных порошков может быть определена по перепаду давлений, обусловленному гидравлическим сопротивлением цельного и разрушенного слоя порошка, сформированного на пористой перегородке (сетке) при воздействии на такую систему воздушным потоком. Этот перепад создается различием давлений в двух параллельных ветвях системы, одна из которых непосредственно соединяется с сеткой, на которую нанесен слой порошка, а другая, напротив, изолирована от нее (рис. 2.17).

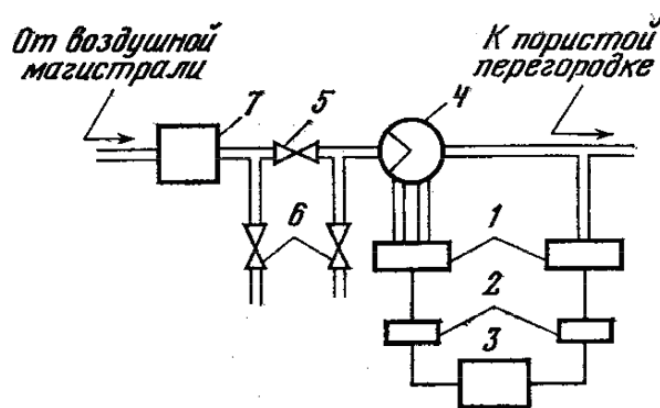


Рис. 2.17. Схема установки для определения прочности порошкового слоя по сопротивлению воздушному потоку:

- 1 – дифференциальные манометры; 2 – усилители постоянного тока;
- 3 – регистрирующий прибор; 4 – диафрагма расхода воздуха;
- 5 – вентиль грубой регулировки расхода воздуха; 6 – зажимы для плавной регулировки воздуха на сброс; 7 – демпфер

Автоматическая запись процесса разрушения слоя под действием воздушной струи в координатах «разность давлений – расход воздуха» позволяет зафиксировать последовательные этапы разрушения слоя до полного его удаления с сетки и определить прочность этого слоя по максимальному перепаду давлений относительно исходных значений для сетки без порошкового слоя.

2.12. Методы оценки прессуемости

Технологический цикл получения изделий методами порошковой металлургии, без учета вспомогательных производственных операций, состоит из трех основных этапов: получение порошков; формирование из них изделий прессованием, экструзией, взрывом и т. д.; последующее их спекание. Рассмотренные ранее методы диагностирования порошков дают возможность заранее предвидеть в общих чертах поведение того или иного порошка при прессовании, т. е. при применении к

нему сжимающего усилия. Однако в окончательном выражении критерием этой способности порошка могут служить только показатели прессуемости, которую принято характеризовать двумя составляющими – уплотняемостью и формуемостью.

Уплотняемость порошка можно определить как его способность приобретать определенную плотность при внешнем воздействии.

В порошковой металлургии, где большинство изделий прессуется методом статического прессования, наиболее распространенным способом оценки уплотняемости является построение зависимости плотности брикетов одинакового сечения, спрессованных из данного порошка при различных удельных давлениях, от величины давления прессования (например, порошки железа по ГОСТ обычно прессуют при удельных давлениях 4 и 7 т/см²). Полученная графическая зависимость и является характеристикой уплотняемости порошка.

Плотность брикетов определяется по ГОСТ 18898–79 стандартным методом гидростатического взвешивания. Этот метод заключается в точном определении объема брикета по весу вытесненного объема воды, в которой взвешивается спрессованный брикет после покрытия его лаком, вазелином или парафином для закрытия пор. Взвешивание производится в дистиллированной воде, сосуд с которой помещен на специальную подставку, чтобы не касаться чашечки весов. Образец, покрытый изолирующим слоем, подвешивают на тонкой капроновой нити к коромыслу. Затем взвешивают до погружения в воду m_1 и прямо в воде m_2 , после чего вычисляют объем по соотношению

$$v = (m_1 - m_2) / d_B,$$

где d_B – плотность воды при данной температуре. Плотность образца рассчитывается как m_1/v .

Очень часто для построения диаграмм уплотнения пользуются не величиной абсолютной плотности C , а относительной плотностью θ или относительной пористостью Π полученных прессовок, которые соответственно выражаются через определенную в эксперименте плотность C и истинную плотность материала порошка $C_{ник}$:

$$\theta = \frac{C}{C_{ник}} \cdot 100\%; \quad (2.32)$$

$$\Pi = \left(1 - \frac{C}{C_{ник}} \right) \cdot 100\%. \quad (2.33)$$

Если характеристика структурной уплотняемости порошка по величине ΔC определяет ее с точки зрения зависимости от гранулометри-

ческого состава, формы и поверхности частиц, то характеристика по изменению плотности брикетов определяет уплотняемость порошка, главным образом, как функцию упругопластических свойств материала его частиц или физико-химического состояния поверхности (наличие окислов или других включений). Поэтому определение этого параметра по двум названным показателям дает достаточное представление об уплотняемости порошкового материала.

Существует разновидность метода плотностей, когда при различных давлениях прессуется одинаковая навеска порошка (например, 5 г), а также механический способ оценки уплотняемости по испытанию на изгиб неспеченных прессованных штабиков длиной 40 мм, шириной 12 мм (при заданном давлении прессования прочность на изгиб тем выше, чем лучше уплотняемость порошка). Но такой способ применим только к достаточно пластичным материалам.

В качестве косвенных способов определения уплотняемости рекомендуется также сравнение линейных размеров прессовок из испытуемого порошка с размерами эталонных образцов, спрессованных на том же инструменте, но из неупругих материалов (например, парафина, воска), или по величине разрушающего усилия при сжатии прессовки – сопротивление сжатию должно быть не меньше некоторой заранее заданной величины для данного порошка [6].

Формуемость порошка можно рассматривать как его способность сохранять форму после уплотнения при минимальном давлении. Обычно формуемость определяется количественно – по величине того минимального давления прессования, при котором получается брикет, сохраняющий свою форму, и качественно – по внешнему виду образца, а именно по отсутствию осыпания кромок на прессовке, изготовленной при этом минимальном давлении.

Количественная оценка формуемости при медленном и плавном нагружении образцов при испытании на прочность возможна при помощи следующего соотношения:

$$\Phi = \sigma_{сж} / P_{уд}, \quad (2.34)$$

где Φ – показатель формуемости; $\sigma_{сж}$ – прочность на сжатие; $P_{уд}$ – удельное давление прессования.

Известна оценка формуемости по так называемой барабанной пробе, которая основана на определении устойчивости прессовок к истиранию. Брикет диаметром 10 мм, высотой 5 мм, запрессованные при одинаковом давлении, после взвешивания загружаются в барабан-сито с отверстиями 1,5 мм (одновременно 5 брикетов). Затем барабан приводится во вращение со скоростью 60 об/мин. Через 15 мин брикеты снова

взвешивают и по разнице в весе до и после испытаний, выраженной в процентах, оценивают устойчивость кромок.

Изучение процесса формообразования и уплотнения порошковых материалов возможно при помощи метода реологического моделирования. Используется обобщенная математическая модель реологического состояния любых реальных порошков, имеющая вид

$$\varepsilon_i = \sigma_i \left[\frac{1}{k} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{G_j} (1 - e^{-t/T_p}) \right], \quad (2.35)$$

где ε_i , σ_i – интенсивность деформаций и напряжений; k , G_j – коэффициенты сопротивления обратимому и необратимому деформированию; j – номер стадии уплотнения; n – количество стадий уплотнения; t – время; T_p – период релаксации.

В общем случае зависимость между относительными плотностями формуемого материала и величиной деформации выражается соотношением:

$$p = p_0 / (1 - \varepsilon)^\alpha, \quad (2.36)$$

где p_0 и p – соответственно плотности до и после деформации; α – усредненный коэффициент пропорциональности уплотнения.

Для осевого сжатия, т. е. для наиболее распространенного случая формования, когда оно происходит в жестких закрытых пресс-формах без бокового расширения, формула (2.34) принимает вид

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left\{ 1 - \frac{1-2\nu}{1-\nu} \sigma_1 \left[\frac{1}{k} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{G_j} (1 - e^{-t/T_p}) \right] \right\}}, \quad (2.37)$$

где σ_1 – составляющая напряжения вдоль деформации; ν – коэффициент Пуассона.

Предлагается расчетно-графический метод для экспериментального определения действительных величин реологических коэффициентов на базе испытания на сжатие. Для этого по экспериментальным данным в прямоугольной системе координат строят зависимость ($\rho - \sigma$) под нагрузкой и после ее снятия, в смежных квадрантах координатной сетки строится зависимость ($\rho - \varepsilon$) и ($\sigma - t$). Пользуясь этими опорными графиками и соотношениями (2.34), (2.35), можно по заданной определить упругую и необратимую деформацию, величину относительной плотности, время протекания каждой стадии деформирования, рассчитать коэффициент сопротивления порошкового материала деформации и т. п. и, в зависимости от этого, выбрать соответствующие режимы формования для любых порошковых шихт.

Как установлено многими исследованиями [4, 6], хорошей формованием часто обладают порошки с невысокой уплотняемостью и наоборот. Но в целом прессуемость порошков зависит от одновременного действия множества факторов различного характера и может быть надлежащим образом оценена только опытным путем в зависимости от конкретно поставленной задачи.

2.13. Испытания на спекаемость

Процесс спекания является весьма сложным, включающим многообразные физические процессы, механизму протекания которых посвящено большое число работ [4, 6]. Основным результатом процесса спекания являются сокращение поверхности (внутренней и внешней), снятие напряжений в объеме образца, коагуляция пор, переход в более устойчивое термодинамическое состояние.

Для большинства металлов температура спекания лежит в пределах 60–75 % от температуры плавления. Поэтому для практической оценки спекаемости выбирают две-три температуры в этом диапазоне и, предварительно оценив геометрические размеры и плотность спрессованных образцов, спекают их при выбранных температурах. После спекания снова измеряют плотность и размеры образцов, по которым рассчитывают их усадку в результате спекания [4].

Спеченные материалы часто исследуют металлографическими и механическими методами – испытания на изгиб, растяжение (сжатие). Сопоставлением полученных данных с исходно заданными требованиями судят об удовлетворительном или неудовлетворительном эксплуатационном характере порошка.

Иллюстрацией исследования спекаемости являются кривые, приведенные на рис. 2.18, выражающие характер изменения объемной усадки и относительной плотности в зависимости от температуры и длительности спекания для образцов, спрессованных из порошков Мо с различной дисперсностью [8]. Размер частиц порошков определяется средней величиной 10–14 мкм и 1–2 мкм. Характер полученных зависимостей свидетельствует о повышенной интенсивности протекания процесса спекания в образцах из тонкодисперсного материала. После спекания его в течение 1 ч при 1400 °С достигается относительная плотность спеченных образцов порядка 94 %. Подобные зависимости дают возможность оценить все наиболее важные параметры спекания исследуемого порошка: температуру, выдержку, предполагаемую плотность и изменение размеров. Подбор температуры спекания, скорости нагрева и атмосферы, как правило, определяется конкретно в зависимости от грансостава, химической однородности, способа прессования, удельной нагрузки при прессовании и величины прессовок.

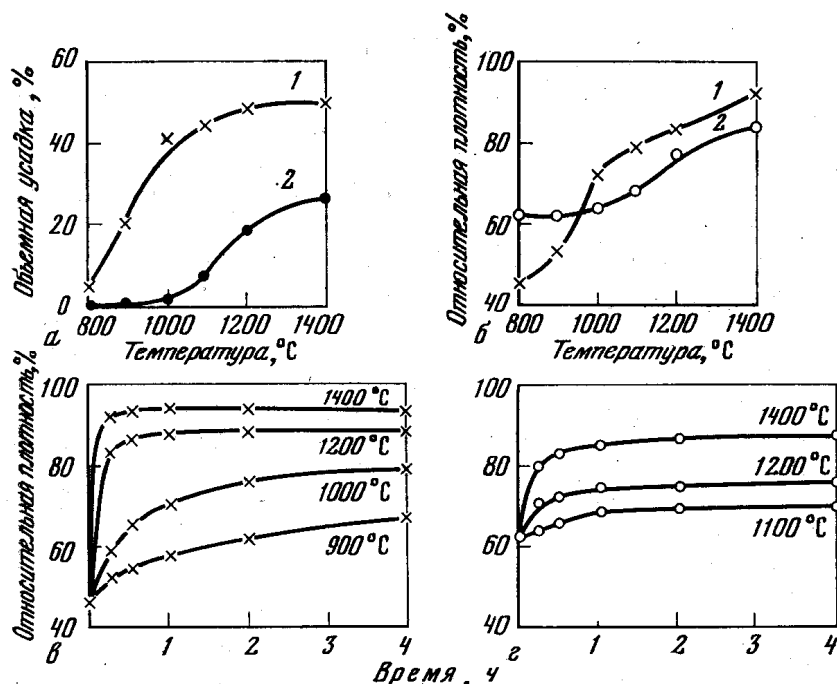


Рис. 2.18. Диаграмма спекаемости:

а – температурная зависимость объемной усадки (спекание 1 ч в водороде): график 1 – порошок с частицами 1–2 мкм; график 2 – порошок с частицами 10–14 мкм; *б* – зависимость относительной плотности от температуры спекания; *в* – кинетика изотермического спекания порошка с частицами 1–2 мкм; *г* – кинетика изотермического спекания порошка с частицами 10–14 мкм

Спекаемость оценивается также и по механическим свойствам спекенных брикетов, и по изменению величины зерна в них в зависимости от режимов и условий процессов спекания [9].

2.14. Окисление нанопорошков алюминия парами воды

Процессы окисления НП алюминия, полученных методом ЭВП, изучены недостаточно, чтобы прогнозировать их состояние. Имеется ряд работ, в которых взаимодействие с водой рассмотрено на качественном уровне. В работе [10] представлены результаты исследования кинетических закономерностей окисления НП алюминия жидкой водой в интервале 40–100 °С. Установлено, что электровзрывной НП алюминия, содержащий 92,6 % металлического алюминия, способен активно окисляться водой с образованием оксидно-гидроксидных фаз и выделением водорода уже при комнатной температуре. Выше 75 °С процесс окисления протекает в виде вырожденного теплового взрыва. Определены также макрокинетические параметры процесса окисления ультрадисперсного алюминия.

Характеристики исходных НП алюминия различной дисперсности представлены в табл. 2.2. Площадь удельной поверхности исследуемых

образцов определяли по методу БЭТ (низкотемпературной адсорбции азота). Используя значение величины $S_{уд}$, рассчитывали значение среднего поверхностного диаметра частиц порошка, содержание металлического алюминия определяли волюмометрическим способом по объему водорода, выделившегося после взаимодействия металла с водой в щелочной среде.

Таблица 2.2

Характеристики НП алюминия, полученных методом ЭВП

Напряжение взрыва, кВ	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Массовая доля Al, %	Температура начала окисления, °С	Относительный прирост массы по ТГ до 660°С, %	Приведенный тепловой эффект окисления по ДТА, $q/\Delta t$
18	12,7	91,0	550	28,3	2,9
20	16,5	90,0	540	31,3	3,1
22	13,4	90,9	550	39,1	3,3
24	16,0	88,5	540	35,4	2,9
26	15,3	88,1	550	26,5	3,7
28	16,3	87,9	530	28,6	5,5
30	16,5	88,0	540	27,4	3,9

Для изучения устойчивости НП к газообразной воде использовалась следующая методика [10]. Навески НП алюминия помещались в бюксы тонким слоем, чтобы исключить влияние диффузионных процессов через слой порошка. Бюксы ставили на решетку в стеклянную емкость с крышкой, в которую была налита дистиллированная вода в количестве, достаточном для полного окисления алюминия. В этой емкости (эксикаторе) при закрытой крышке обеспечивалась 100%-я влажность при постоянной температуре (20 °С). Периодически проводилось взвешивание бюксов с исследуемыми НП на аналитических весах с точностью до пятого знака. С ростом массы образцов за счет взаимодействия алюминия с парами воды проводился расчет количества прореагировавшего алюминия, и путем вычитания из содержания алюминия в исходном состоянии количества прореагировавшего определяли содержание оставшегося алюминия.

Порошки алюминия тестировали по четырем параметрам исходя из дифференциально-термического анализа (ДТА). Навески НП алюминия массой 50 мг нагревали на воздухе до 900 °С. Исследования прово-

дили в условиях линейного нагрева со скоростью 10 град/мин на дериватографе Q-1500M.

Из данных табл. 2.2 следует, что с увеличением напряжения, подаваемого на проводник, наблюдается рост удельной площади поверхности примерно с 7 до 11 м²/г. С ростом дисперсности образцов в них снижается содержание металла с 91 до 88 % мас. На рис. 2.19 представлены зависимости содержания остаточного алюминия от времени взаимодействия с газообразной водой. Взаимодействие порошков алюминия с водой характеризуется наличием индукционного периода. Образцы А1 18, А1 20 и А1 26 имеют приблизительно одинаковый τ (до 70 сут.), образцы А1 24, А1 28, А1 30 характеризуются небольшим τ (20 сут.). Образец А1 26 имеет τ (40 сут.), меньший, чем А1 22, но больший, чем А1 24. Продолжительность индукционного периода определяется свойствами поверхности, которые связаны с условиями получения и пассивации. Известно, что если пассивацию проводить медленно, то образуется устойчивая оксидно-гидроксидная оболочка. Вследствие изменения структуры при быстрой пассивации оксидно-гидроксидная оболочка становится проницаемой для протонов, и начинается интенсивное окисление. Эта стадия соответствует окислению наиболее мелких частиц, относящихся к первому максимуму (0,1–0,2 мкм) на кривой распределения.

Как видно из рис. 2.19, после стадии интенсивного окисления наступает второй индукционный период, после которого, вероятно, происходит окисление более крупных частиц, соответствующих второму максимуму на кривой распределения. Продолжительность индукционного периода уменьшается, за исключением образца А1 26, несмотря на увеличение его дисперсности по сравнению с образцами НП. По данным рис. 2.19 и табл. 2.2, также скорость взаимодействия НП алюминия с водой возрастает с увеличением разрядного напряжения и $S_{y\partial}$. По линейному участку кинетических кривых были рассчитаны максимальные скорости окисления порошков. Наибольшую скорость окисления имел образец А1 18, наименьшую – образец А1 26.

На рис. 2.20 представлена зависимость степени превращения алюминия за одинаковый промежуток времени в зависимости от разрядного напряжения (введенной в проводник электрической энергии). Из рис. 2.20 видно, что образцы А1 24, А1 30 начинают заметно окисляться по истечении 30 сут., в отличие от образцов А1 18, А1 20, которые начинают окисляться только на 143 сут., А1 26 – на 108 сут. На протяжении всего времени проведения эксперимента образцы А1 24, А1 28, А1 30 характеризуются приблизительно одинаковыми степенями превращения, составляющими за 30 сут. 10–12 % мас., за 60 сут. 77–78 % мас., за 143 сут. 94–94,5 % мас.

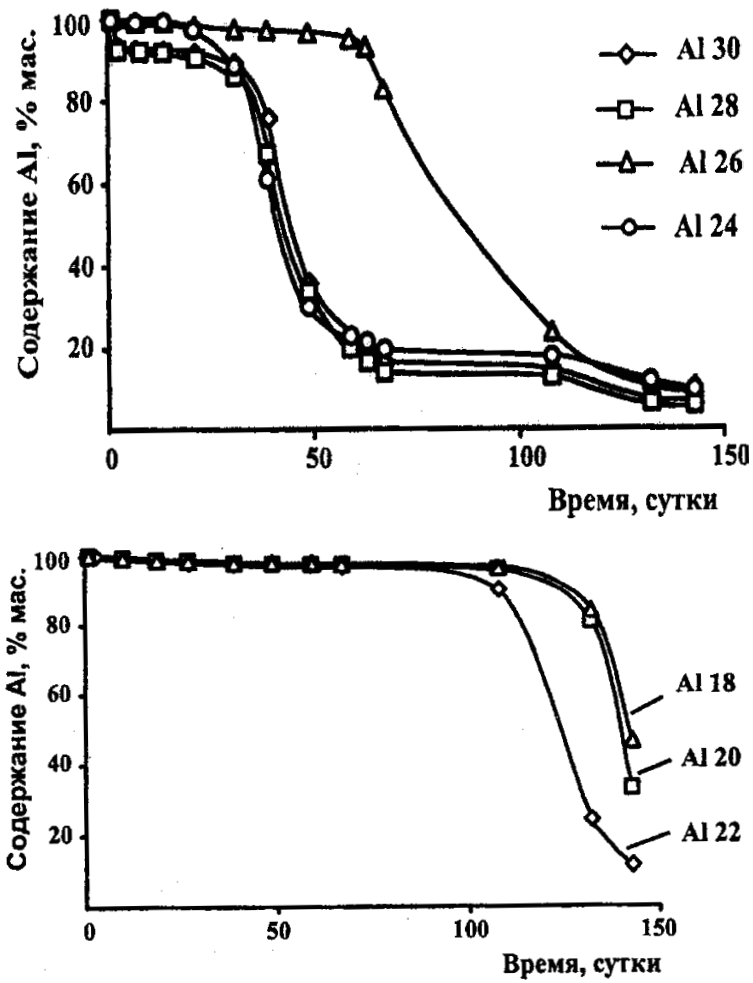


Рис. 2.19. Содержание металлического алюминия в НП в зависимости от времени взаимодействия с газообразной водой

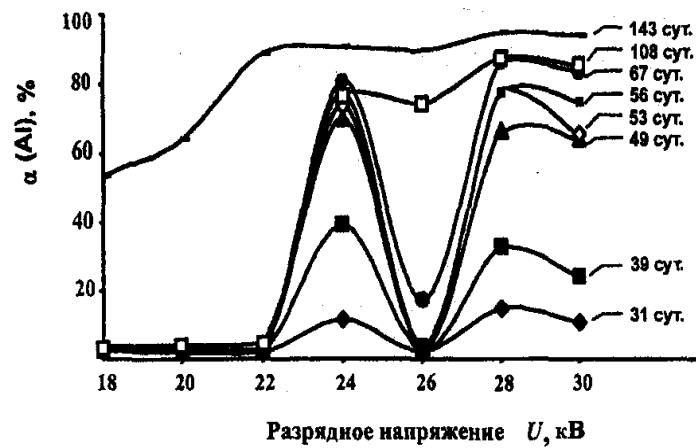


Рис. 2.20. Зависимость степени превращения металлического алюминия в образцах НП от величины разрядного напряжения для различного времени взаимодействия с газообразной водой. Емкость конденсатора 2,4 мкФ

Для сравнения активности исследованных НП изучено их взаимодействие с компонентами атмосферы при нагревании. Из данных ДТА определяли следующие параметры: температуру начала окисления (t_n , °С), максимальную скорость окисления (мг/с), степень превращения (степень окисленности) алюминия (α , %) при нагревании до 660 °С, приведенный условный тепловой эффект – отношение площади пика под кривой тепловыделения к приросту массы ($S/\Delta m$). Температуру начала окисления измеряли по кривой изменения масс термогравиметрии (ТГ) по методу Пилояна. Значения t_n для всех образцов находятся ниже точки плавления алюминия, примерно одинаковы и колеблются в пределах 530–550 °С. Степень превращения алюминия до температуры плавления проходит через максимум для образцов А1 22 и А1 24, уменьшаясь при дальнейшем увеличении разрядного напряжения. Наименьшее значение степени превращения имеет образец А1 26, возможно, это связано с наличием более устойчивой оксидно-гидроксидной оболочки. Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца А1 24, минимальную скорость окисления имели образцы А1 28 и А1 30 (табл. 2.3). Параметр $S/\Delta m$ максимален для образца А1 28.

Таблица 2.3

*Максимальные скорости окисления газообразной водой
исследуемых образцов НП алюминия*

Образец	А1 18	А1 20	А1 22	А1 24	А1 26	А1 28	А1 30
Максимальная скорость окисления, $\Delta\omega/\Delta t$, % мас./сут.	8,7	8,0	3,2	6,8	2,9	4,5	4,9

По совокупности параметров (температура начала окисления, степень превращения и др.) при взаимодействии с газообразной водой и с компонентами атмосферы при нагревании наиболее активным является образец А1 24. В то же время по отдельным параметрам активности образец А1 24 уступает другим образцам. Например, для него характерен минимальный по величине тепловой эффект (табл. 2.4).

Процесс получения НП включает стадию ЭВП и газодинамического разлета продуктов, пассивирование НП путем медленного его окисления компонентами воздуха. Хранение в условно герметичной таре до экспериментов также влияет на свойства. Несомненно, что свойства НП, в первую очередь, определяются условиями ЭВП, но на состав и структуру НП алюминия, а следовательно, на химическую активность оказывают влияние и другие факторы. Например, при изменении электрических параметров возможно накопление имеющихся в алюминии примесей в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц [11]. Все это показывает, что процесс получения НП и их свойства зависят от большого числа факторов

и носят неоднозначный характер (табл. 2.3, 2.4, рис. 2.20), в то время как их дисперсность плавно увеличивается (табл. 2.2).

Таблица 2.4

*Параметры активности электровзрывных НП алюминия
(по данным ДТА)*

Образец	$T_{н.о.}$, °С	α , % (660 °С)	$V_{ок}$, мкг/с	$S/\Delta t$, отн. ед.
Al 18	550	28,3	40	2,9
Al 20	540	31,3	52	3,1
Al 22	550	39,1	34	3,0
Al 24	540	35,4	54	2,9
Al 26	550	26,5	31	3,7
Al 28	530	28,6	25	5,5
Al 30	540	27,4	25	3,9

Таким образом, все изученные образцы НП алюминия подвергаются высоким степеням превращения (88–94 %). Установлено, что нет четкой зависимости продолжительности индукционного периода от дисперсности порошков при окислении их газообразной водой.

Образцы исследованных НП алюминия в зависимости от продолжительности индукционного периода можно разделить на две группы: 1) с высокой стабильностью (> 110 сут.); 2) с низкой стабильностью (~ 40 сут.).

Вопросы и задания к главе 2

1. Перечислите виды определяемых плотностей материалов и опишите их связь с микроструктурой и субструктурой веществ.
2. Каков порядок определения пикнометрической плотности порошков и компактных материалов?
3. Перечислите основные приемы определения насыпной плотности порошков.
4. Приведите величины насыпной плотности НП и дайте объяснение наблюдаемой закономерности.
5. Перечислите основные приемы определения плотности утрясок порошков.
6. Почему при выполнении ГОСТ по определению плотности утряски НП объем для некоторых НП увеличивается?
7. Перечислите основные приемы определения текучести порошков.
8. Объясните с точки зрения физико-химических свойств НП причины снижения текучести порошков.
9. Какие виды среднего размера частиц в порошках используются на практике?

10. Опишите методы определения видов среднего размера частиц.
11. Перечислите виды рентгеновских методов исследования порошков.
12. Опишите метод РФА порошков.
13. Опишите метод измерения угла обрушения порошков.
14. Для чего определяется коэффициент внутреннего и внешнего трения порошков?
15. Опишите методику определения микротвердости частиц.
16. Раскройте сущность параметра «слипаемость порошков», опишите методику испытания порошков на слипаемость.
17. Опишите метод определения прессуемости порошков.
18. Приведите обобщение теорий спекания и опишите методику определения спекаемости порошков.
19. Почему порошки металлов неустойчивы к парам воды?
20. Перечислите параметры химической активности порошков и разъясните их физико-химическую сущность.

Список литературы к главе 2

1. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
2. Турубиндер И.К., Иппиц М.Д. Техника измерения плотности. – М.: Машгиз, 1949. – 128 с.
3. Бонштедт-Куплетская Э.М. Определение удельного веса минералов. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 124 с.
4. Федорченко И.М., Андриевский Р.А. Основы порошковой металлургии. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 420 с.
5. Паничкина В.В., Уварова И.В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. – Киев: Наук. думка, 1973. – 168 с.
6. Буланов В.Я., Кватер Л.И. и др. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 279 с.
7. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
8. Сухожак В.В., Паничкина В.В., Скороход В.В. Прессование и спекание тонкодисперсного Мо порошка // Порошковая металлургия. – 1973. – № 8. – С. 20–22.
9. Типаж приборов для контроля технологических процессов при производстве металлических порошков и изделий из них на 1981–1985 гг. и на период до 1990 г. – М.: Госстандарт, 1980. – 56 с.
10. Мутас И.Ю., Ильин А.П. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой // Известия ТПУ. – 2004. – № 4. – С. 89–92.
11. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.

Глава 3

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Размер и физико-химические свойства наночастиц тесно связаны и имеют определяющее значение при изучении химических превращений. При этом существуют некоторые различия в подходах к исследованию свойств частиц на поверхности и в объеме (наноструктура и субструктура).

К основным методам определения размера и некоторых свойств наночастиц в газовой фазе относятся следующие:

- ионизация фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров на квадрупольном или времяпролетном масс-спектрометре;
- атомное распыление и осуществление селекции по массам нейтральных кластеров;
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на сетках (информация о размере и форме частиц).

Для получения информации о частицах на поверхности используются следующие методы:

- ПЭМ и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (информация о размере/форме частиц, их распределении и топологии);
- дифракция электронов (информация о размере, о фазе – твердая/жидкая, о структуре и длине связи);
- сканирующая туннельная микроскопия (определение размера, формы частицы);
- адсорбция газов (информация о площади удельной поверхности и пористости);
- фотоэлектронная спектроскопия (определение электронной структуры и элементного состава поверхности);
- электропроводность (информация о зоне проводимости, перколяции, топологии).

Для определения размера и некоторых свойств наночастиц в объеме или в матрице также используются различные методы.

ПЭМ, электропроводность, а также дифракция электронов и нейтронов дают сведения о частицах в объеме, т. е. информацию, аналогичную получаемой для частиц на поверхности.

Для частиц в объеме используется и ряд других методов. Например, с помощью рентгенографии можно определять размер и внутреннюю структуру частиц.

Расширенная тонкая структура и поглощение рентгеновских лучей позволяют определять размер частиц, а методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса дают информацию об электронной структуре. Для определения внутренней структуры соединений элементов, и особенно такого важного, как железо, активно используется мессбауэровская спектроскопия, или резонансное поглощение гамма-квантов ядрами атомов твердого тела (гамма-резонанс). Энергия гамма-квантов невелика (≈ 150 кэВ); когда гамма-квант поглощается, то ядро возбуждается. Условие резонанса – равенство энергии возбуждения ядра и энергии квантового перехода, т. е. разности внутренней энергии ядра в возбужденном и основном состоянии. Энергия перехода зависит от природы ядра и дает информацию о микроскопической структуре твердых тел. Метод применим не ко всем элементам, наиболее хорошо этим методом анализируются Fe^{57} , Sn^{119} , Te^{125} .

3.1. Дифракционные методы

Эти методы включают дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов и по сравнению с электронной микроскопией являются менее общими, но более точными. В то же время анализ дифракционных рефлексов, обусловленных структурой атомов одиночных частиц, пригоден для очень малых частиц. Ширина угла $\Delta\Theta$ рефлекса увеличивается с уменьшением размера частицы ($\Delta\Theta \sim 1/R$ – эффект Шеррера). Меньшим размерам соответствует меньшее число решеточных плоскостей, которые дают интерференцию дифракционного пятна, а в больших кластерах обычно видно дифракционное кольцо.

3.1.1. Рентгенография

Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллами, частицами металлов, молекулами ведет к их рассеиванию. Из начального пучка лучей с длиной волны $\lambda \sim 0,5\text{--}5 \text{ \AA}$ возникают вторичные лучи с той же длиной волны, направление и интенсивность которых связаны со строением рассеивающего объекта. Интенсивность дифрагированного луча зависит также от размеров и формы объекта. Поликристаллические частицы приводят к возникновению конусов вторичных лучей, каждый конус соответствует определенному семейству кристаллических плоско-

стей. Если кристаллики малы и их много, то конус будет сплошным, что и дает неравномерно зачерненное кольцо.

Кристалл является природной дифракционной решеткой, обладающей строгой периодичностью. Кристаллы для исследований должны иметь размеры около 0,1 мм и обладать совершенной структурой. Для установления структуры средней сложности, имеющей 50–100 атомов в элементарной ячейке, измеряют интенсивности сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Этот процесс осуществляют, используя микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ. Ранее на подобные операции требовались месяцы, а сейчас это можно сделать за 1 день.

Исследуя аморфные материалы и не до конца упорядоченные частицы в поликристаллах, с помощью рентгенографии можно определять фазовый состав, размеры и ориентацию зерен (текстуру).

Широкое применение в настоящее время находит метод малоуглового рассеяния, позволяющий изучать пространственные неоднородности с размерами 5–10 Å. Используют его для исследования пористых, мелкодисперсных материалов, сплавов.

Определение атомной структуры, включающее размер, форму, отнесение к группе симметрии, представляет собой сложный анализ и связан с трудоемкой математической обработкой всех интенсивностей дифракционных отражений. Рентгенография материалов – это область исследований на основе рентгеновских дифракционных методов равновесных и неравновесных состояний материалов, фазового состава, фазовых диаграмм, остаточных напряжений и т. д.

3.1.2. Дифракция нейтронов

Нейтрон – частица, подходящая по своим свойствам для анализа различных материалов. Ядерные реакторы дают тепловые нейтроны с максимальной энергией 0,06 эВ, которой соответствует волна де Бройля с $\lambda \sim 1 \text{ Å}$, соизмеримая с величинами межатомных расстояний. Нейтронография позволяет установить тип кристаллической структуры кластеров и наночастиц в отличие от рентгеноструктурного анализа и электронографии. На этом и основан метод структурной нейтронографии. Соизмеримость энергии тепловых нейтронов с тепловыми колебаниями атомов и групп молекул используют для анализа в нейтронной спектроскопии, а наличие магнитного момента является основой магнитной нейтронографии.

Первые работы в области нейтронографии (1946–1948 гг.) были проведены Э. Ферми. Основные принципы нейтронографии описаны американскими учеными Э. Уолланом и К. Шаллом (1948 г.). В нейтронографии обязательно применение кристалл-монокроторной техники, что связано с существенными потерями интенсивности потока нейтронов. Особенно-

стями нейтронографии являются независимость амплитуды когерентного рассеяния нейтронов от атомного номера, рассеяние нейтронов ядрами атомов, рассеяние нейтронов не зависит от брэгговского угла, тогда как рассеяние рентгеновских лучей от него зависит.

3.1.3. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Для определения фазового состава исходных порошков, продуктов их окисления и для оценки качественной картины протекающих при химическом преобразовании исходных материалов процессов, а также для первичной оценки механизмов этих процессов используются возможности РФА. Учитывая относительно высокую чувствительность и экспрессность РФА, можно достаточно быстро определять фазовый состав исходных порошков и полученных материалов. Это позволяет корректировать дальнейшее направление эксперимента, исходя из прогнозов вероятных свойств у конечных продуктов.

Физической основой РФА является дифракция рентгеновских лучей при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества [1]. Необходимым условием возникновения дифракционного эффекта является, в свою очередь, выполнение уравнения Вульфа–Брегга

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (3.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; Θ – угол падения рентгеновского луча, град; $n = 1, 2, 3$ (целое число длин волн); λ – длина волны рентгеновского луча, Å (для $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения $\lambda = 1,54$ Å, для $\text{Mo}_{K\alpha}$ -излучения $\lambda = 0,709$ Å).

РФА осуществляется методом порошка с помощью дифрактометра ДРОН-3,0 в фильтрованном $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении трубки БСВ-24. Скорость съемки составляла 2–4 град/мин, напряжение анод-катод 30–40 кВ, анодный ток 15–25 мА. Дифракционная картина регистрируется в цифровом виде. Обработка рентгенограмм проводится по стандартным методикам и заключается в сравнении рефлексов исследуемого образца с данными картотеки ASTM.

В основе метода идентификации фаз исследуемого образца лежит метод сравнения экспериментально полученных спектров со стандартными, априорно известными спектрами, опубликованными в популярных каталогах. При этом критерием присутствия в образце той или иной фазы будет служить совпадение как минимум с двумя сильными линиями эталона.

Количественный РФА используется для корректировки данных, полученных другими методами.

Для количественного фазового анализа необходимо возможно более точное определение интенсивностей, и вполне удовлетворительные результаты дает дифрактометр ДРОН-3,0.

Наиболее часто применяемым методом является метод внутреннего стандарта. Здесь сравниваются два образца, один из которых содержит известное количество искомой фазы А. К обоим образцам подмешивается выбранный в качестве сравнительного порошок С, дифракционные линии которого (или часть их) не совпадают с линиями остальных компонентов (в особенности А). Далее используются соотношения:

$$\frac{M_A}{M_C} = k \cdot \frac{I_A}{I_C}; \quad \frac{M_A^*}{M_C^*} = k \cdot \frac{I_A^*}{I_C^*}. \quad (3.2)$$

Если концентрации M_C и M_C^* известны, то нетрудно рассчитать M_A . В качестве подмешиваемого вещества С может быть использован один из компонентов смеси. В этом случае к смеси добавляют известное количество одного из определяемых компонентов (обычно присутствующего в меньшем количестве). Удобно сравнивать линии примерно одной интенсивности. Поэтому при анализе смеси двух компонентов А и В, из которых А присутствует в количестве нескольких процентов, сравниваются интенсивности самой яркой линии А и слабой линии В.

В связи с тем, что экспериментальная часть работы связана с порошками, дисперсность которых различается в диапазоне нескольких порядков, имеет смысл немного рассмотреть значение размерного фактора в РФА.

Важным фактором при получении достоверной рентгеновской картины образца является зернистость порошка, в особенности когда у компонентов заметно различаются коэффициенты поглощения [2]. В этом случае использование крупнозернистых образцов (с размером зерна $> 0,5\text{--}1,0$ мкн) вносит дополнительную ошибку (уменьшается относительная интенсивность линий сильнопоглощающего вещества). С другой стороны, порошки размером около 1 мкн дают самые узкие гладкие пики [3].

Методом РФА могут быть исследованы порошки с более мелким размером частиц, но, начиная с размера около 100 нм, они будут давать сильно размытые линии [4]. Порошки крупнее 10–50 мкм, если только они не состоят из более мелких зерен, будут давать зубчатый профиль пика на дифрактограмме, а потому образцы из них должны обязательно вращаться во время съемки. Хрупкие порошки можно измельчить растиранием в ступке до нужного размера. Однако такая предварительная подготовка нежелательна для пластичных металлов, т. к. это приводит к размытию линий [5].

РФА применяется как самый надежный из всех используемых методов анализа при идентификации всех равновесных фаз как в исходных порошках, так и в синтезируемых материалах. В ряде случаев, когда требуется дополнить результаты других анализов, применяется уп-

рощенный количественный РФА, в т. ч. сравнение интенсивностей рефлексов разных фаз и метод внутреннего стандарта.

3.1.4. Расширенное поглощение рентгеновских лучей

Метод основан на измерении поглощения рентгеновского излучения, например К-оболочкой. При этом наблюдаемые колебания, как функция энергии фонона, являются результатом интерференции первичных волн с вторичными, рассеиваемыми соседними атомами. Анализ подобных колебаний позволяет найти расстояние между соседними атомами и изучать отклонения «соседей» в поверхностном слое частицы по сравнению со значениями решетки компактного металла. Определение подобных отклонений важно для понимания оптических свойств частиц металла. Они могут изменять размер частицы, ее электронную плотность и оптические свойства. Например, атомные расстояния в Ag_2 и Au_2 составляют 0,210 и 0,253 нм, соответственно, а в компактном металле – 0,325 нм.

3.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Метод основан на измерении энергии спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. При этом для выбивания электронов используется рентгеновское излучение или монохроматическое излучение ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Анализируется испускание электронов твердыми телами под действием фотонов. По Эйнштейну, сумма энергии связи вылетающего электрона (работа выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона.

По спектру определяют энергии связи электронов и рассчитывают их уровни энергии в исследуемом веществе. Метод также позволяет исследовать распределение электронов в зоне проводимости, анализировать состав вещества, тип химической связи.

В металлах имеет место сильное отражение фотонов и большое взаимодействие с электронами проводимости. Квантовый выход мал ($\approx e/1$ фотон), что осложняет использование данного метода.

3.3. Электронная микроскопия

Микроскопия является обычно основным методом определения размера наночастиц и поэтому, как правило, рассматривается более подробно. При этом используются электронная микроскопия, применяющая луч из пучка ускоренных электронов, и различные варианты зондовых микроскопов.

В электронной микроскопии, в свою очередь, имеется два основных направления:

- ПЭМ, в которой в последнее время принято выделять в отдельный раздел электронную микроскопию высокого разрешения;

- растровая СЭМ.

3.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Объект, представляющий собой тонкую пленку, просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50–200 кэВ в вакууме порядка 1 Па. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь объект, попадают в систему магнитных линз, которые на экране и на фотопленке формируют светопольное изображение внутренней структуры. Достигается разрешение в 0,1 нм, что соответствует увеличению в 10^6 раз.

Разрешение зависит от природы объекта и способа его подготовки. Обычно исследуют пленки толщиной 0,01 мкм и НП, нанесенные на углеродные пленки. Современные ультрамикротомы позволяют делать срезы толщиной 10–100 нм. Металлы исследуют в виде тонкой фольги. С помощью просвечивающих микроскопов можно получать дифракционные картины, дающие информацию о кристалличности объекта.

3.3.2. Растровая электронная микроскопия

Этот метод в основном применяется для изучения поверхности частиц. Электронные лучи сжимаются магнитными линзами в тонкий (1–10 мм) зонд, который последовательно от точки к точке перемещается по объекту, т. е. сканирует его. При взаимодействии электронов с объектом возникает несколько видов излучений:

- вторичные и отраженные электроны,
- прошедшие электроны,
- рентгеновское тормозное излучение,
- световое излучение.

Любое из перечисленных излучений может регистрироваться и преобразовываться в электрические сигналы. Полученные сигналы усиливаются и подаются на электронно-лучевую трубку. Аналогичная ситуация имеет место в кинескопе телевизора. На экране формируется изображение, которое фотографируют. Основное достоинство метода – высокая информативность, а существенный недостаток – большая длительность процесса. Высокая разрешающая способность реализуется лишь при малых скоростях развертки.

Метод обычно применяется для частиц размером > 5 нм. Проблема связана с ограничивающей применением толщиной образца. Для электронов с энергией 100 кэВ толщина образца составляет около 50 нм. Чтобы предотвратить разрушение образцов, используют специальные приемы их приготовления. Кроме того, всегда приходится иметь в виду возможность лучевой нагрузки на образцы, например, может происходить агрегация и спекание частиц под лучом.

Одним из способов подготовки образцов является применение ультрамикротомов (их использование затруднено при неравномерном, например островковом, осаждении). Применяются также химические методы, в частности растворение матрицы. Вид получаемой при микроскопическом исследовании гистограммы нередко зависит от метода получения образца.

В 80-х гг. XX в. в электронной микроскопии произошел мощный прорыв. Были созданы микроскопы с компьютерным анализом элементного состава на базе спектрометра энергетических потерь. Спектрометрию энергетических потерь применяли в комбинированных ПЭМ и СЭМ. Перекомпоновка системы магнитных призм позволила регулировать контрастность изображения, которая зависит от угла падения, атомного номера и коэффициента отражения. В настоящее время на современных приборах можно получать селективные изображения элементов от бора до урана с разрешением 0,5 нм и чувствительностью до 10^{-20} г, что для кальция, например, составляет 150 атомов. Получать информацию о подобных объектах позволяет электронная микроскопия высокого разрешения.

Важный этап в развитии электронной микроскопии связан с разработкой методов компьютерной обработки изображений, позволяющей за короткое время получать гистограммы по форме, ориентации и размерам. Можно выделять детали структуры, проводить статистическую обработку, рассчитывать локальные микроконцентрации, определять параметры решеток. Встроенные в приборы процессоры дают возможность гибко управлять микроскопами.

3.4. Туннельная микроскопия

Еще один прорыв в микроскопии был связан с созданием сканирующих зондов. В 1981 г. Бинниг и Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, или STM), а в 1986 г. они получили Нобелевскую премию. Микроскоп позволяет вести исследование поверхности с нанометровым и субнанометровым пространственным разрешением. Общим для всех сканирующих зондовых микроскопов является способ получения информации о свойствах исследуемой поверхности.

Основная деталь таких микроскопов – зонд, который приводится в механический или туннельный контакт с поверхностью. При этом между зондом и образцом устанавливается баланс взаимодействий. Этот баланс может включать силы притяжения и отталкивания (электрические, магнитные, ван-дер-ваальсовы), процессы обмена туннелирующими электронами, фотонами.

После установления баланса начинается сканирование. Зонд движется строка за строкой над определенным участком поверхности заданной площади, которая определяется числом строк-сканов, их длиной и расстоянием между строками. Движение осуществляется с помощью пьезоманипулятора. Изменение его размеров под влиянием приложенной разности потенциалов перемещает образец в трех направлениях (рис. 3.1).

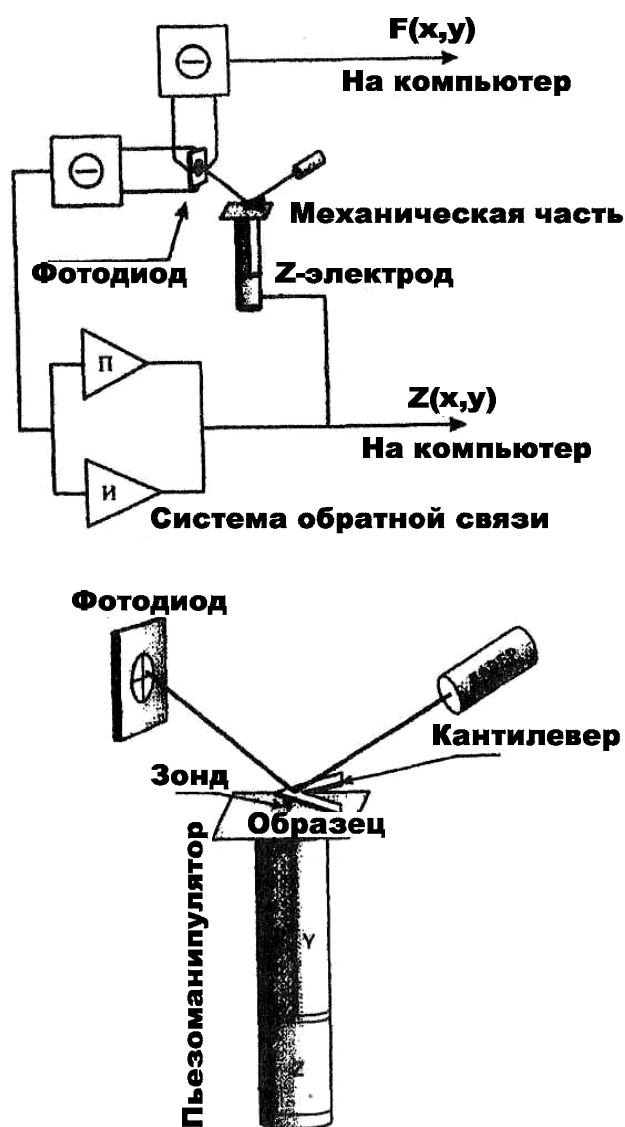


Рис. 3.1. Общая схема работы зондового микроскопа (вверху) и механическая часть АСМ (внизу)

Рассмотрим кратко общие принципы работы зондовых микроскопов. Все сканирующие зондовые микроскопы характеризуются наличием некоторого выбранного типа взаимодействия между зондом и образцом, которое используется системой обратной связи для фиксации рас-

стояния «зонд – образец» (d) при сканировании. Для обеспечения высокой разрешающей способности прибора интенсивность данного взаимодействия должна зависеть от расстояния d . Для атомно-силового микроскопа (АСМ), например, этому условию удовлетворяют силы отталкивания крайних атомов зонда и образца, а для туннельного микроскопа – экспоненциальный рост величины туннельного тока с уменьшением туннельного зазора, что позволяет с помощью этих приборов достигать субнанометрового разрешения (10^{-2} нм).

При сканировании (движении зонда в плоскости XY) система обратной связи перемещает зонд в направлении Z , поддерживая на заданном уровне сигнал, соответствующий амплитуде рабочего типа взаимодействия. Обозначим это взаимодействие $A(X, Y, Z)$. Сигналы на обкладках X , Y и Z пьезоманипулятора задаются с помощью компьютера. Отработка в процессе сканирования зависимости $A(X, Y, Z) = \text{const}$ при вариации Z эквивалентна определению зависимости $Z|A = \text{const}(X, Y)$, которая коррелирует с локальными топографическими свойствами исследуемой поверхности. Можно назвать данную зависимость топографией, полученной в режиме постоянного взаимодействия A . Если интенсивность взаимодействия $A(X, Y, Z)$ неодинакова в разных точках исследуемой поверхности, то детектируемая картина будет носить более сложный характер и являться суперпозицией карт поверхностной топографии и поверхностного распределения интенсивности A .

Наряду с топографией в режиме постоянного взаимодействия сканирующая зондовая микроскопия позволяет получать широкий спектр других зависимостей $\Phi|A = \text{const}(X, Y)$, несущих полезную информацию о различных свойствах поверхности. Здесь функция $\Phi(X, Y)$ измеряется при осуществлении режима постоянного взаимодействия A . Таким образом, в некотором приближении постоянного расстояния «зонд – образец» может отображать величину какого-либо взаимодействия, отличного от A , например, электропроводность.

Принцип измерения функции $\Phi(X, Y)$ при осуществлении режима $A = \text{const}$ применяется в различных зондовых микроскопах. Имеются в виду такие их модификации, как магнитно-силовой микроскоп, работа которого основана на измерении сил между намагниченным зондом и поверхностью, обладающей магнитными свойствами; микроскоп ближнего поля, использующий детектирование электромагнитного поля, проходящего через миниатюрную диафрагму, расположенную в ближней зоне источника; электростатический силовой микроскоп, где с образцом взаимодействует проводящий заряженный зонд. Во всех этих микроскопах анализ соответствующего взаимодействия осу-

ществляется при поддержании постоянным зазора между зондом и образцом по схемам режима контакта или прерывистого контакта.

Для АСМ в режиме контакта для фиксации и поддержания на заданном уровне величины силового взаимодействия используется схема, приведенная на рис. 3.1. Зонд устанавливается на свободном, незакрепленном конце гибкой консоли – кантилевера. При сближении и контакте зонда с образцом силовое взаимодействие приводит к изгибу кантилевера, величина изгиба фиксируется прецизионным датчиком. Изгиб определяет контактную силу, а поддержание его величины на заданном уровне в процессе сканирования позволяет «прописать» профиль поверхности. На дисплее атомы изображаются полусферами.

В большинстве АСМ используют оптические датчики. Луч лазера падает под углом на поверхность лезера и отражается в центр четырехсекционного фотодиода. При изгибе лезера возникает разница между сигналами соответствующих участков фотодиода. Разностный сигнал правого и левого сегментов, отражающий силы трения при сканировании, вводится в компьютер и фиксируется на мониторе. Разностный сигнал верхнего и нижнего сегментов проходит через пропорциональные и интегральные звенья обратной связи, сравнивается с опорным, их разность усиливается и подается на Z-электрод пьезоманипулятора. В результате образец смещается в вертикальном направлении. Сигнал, поступая в компьютер и монитор, дает информацию о поверхности.

В АСМ возможен и режим прерывистого контакта. При этом используют дополнительный пьезоманипулятор, возбуждающий вынужденные колебания лезера. Силы взаимодействия зонда и образца, их физическая природа и характер сложны. Они определяются поверхностными и геометрическими свойствами материалов зонда и образца, свойствами среды, в которой ведется исследование. Например, при работе с полипараксилиленовыми пленками зонд вязнет в них. Давления зонда велики, достигают порядка 10^9 Па и могут превышать пределы прочности многих материалов. Для подложек обычно используют слюду и графит. Эти материалы легко слоятся и имеют гладкие поверхности. АСМ позволяют вести неразрушающие исследования. Это связано с тем, что локальное давление распределяется по трем направлениям, а время воздействия мало – порядка 10^{-5} с. Однако исследователи стремятся уменьшить величины сил взаимодействия «зонд – образец», что является актуальной проблемой. Возможные решения связаны с выбором адекватной среды исследования и использованием режима прерывистого контакта. В настоящее время многие отмечают, что в зондовой микроскопии проблем оказалось больше, чем предполагалось [6].

3.5. Электронный парамагнитный резонанс

ЭПР представляет собой резонансное поглощение излучения микроволновой частоты атомами, молекулами, кластерами и т. д., обладающими неспаренными электронами. Для поверхности твердого тела и кластеров весьма эффективно применение ЭПР для установления электронного состояния атомов и кластеров переходных металлов. В методе ЭПР магнитное поле снимает вырождение и расщепляет электронные уровни (эффект Зеемана). Гамильтониан этого взаимодействия записывается в виде

$$h\nu = g\beta H, \quad (3.3)$$

где $g = 2,0023$ для свободного электрона; β – электронный магнетон Бора; $\beta = e\hbar(2mc) = 9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/э = $9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Т; H – напряженность магнитного поля.

Зеемановское взаимодействие приводит к возникновению электронных уровней энергии $E_m = g\beta H m_s$, что для электрона со спином $m_s = +1/2$ и $-1/2$ дает расщепление уровней $\Delta E = h\nu = g\beta H$, расположение уровней противоположное из-за противоположного знака протона и электрона ($m_s = +1/2$ лежит выше $m_s = -1/2$). Ввиду того, что величина магнетона Бора для электрона почти на три порядка величины больше ядерного магнетона, ΔE для ЭПР при $H = 1$ Тл составляет 28026 МГц \sim 28 ГГц, т. е. лежит в микроволновой области энергий. Спектры ЭПР записывают при фиксированной частоте, задаваемой специальными устройствами – клицстропами. Применяются частота 9,5 ГГц и напряженность поля 0,34 Тл (X-диапазон) или 35 ГГц при напряженности поля 1,25 Тл (Q-диапазон). Увеличение частоты ведет к увеличению чувствительности метода как ν^2 . Различие в энергиях переходов ЭПР образцов с различной химической связью определяется изменением g -фактора.

ЭПР позволяет наблюдать сверхтонкое расщепление спектра за счет взаимодействия спина электрона со спином ядра. На рис. 3.2 показан в качестве примера спектр метильного радикала CH^* при 4,2 К.

В методе ЭПР применяется производная интенсивности по полю, так что максимум поглощения приходится на наиболее крутую часть пересечения ли-

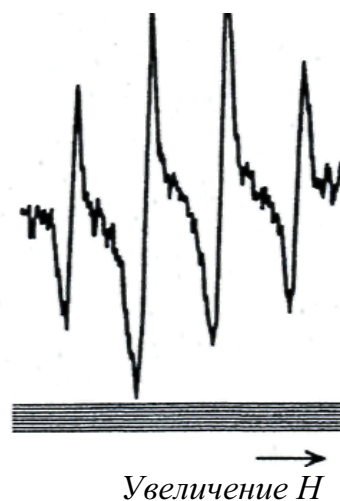


Рис. 3.2. Спектр ЭПР метильного радикала (с применением производной) при 4,2 К

ний с нулевой по интенсивности отметкой. В спектре сверхтонкой структуры CN^* имеются четыре линии, определяемые правилами отбора

$$\Delta M_l = 0; \Delta m_s = \pm 1.$$

Кроме изотропных спектров ЭПР, наблюдаются анизотропные спектры с анизотропным g -фактором. Анизотропия g -фактора возникает в результате взаимодействия спинового момента с орбитальным моментом.

Чрезвычайно информативно изучение формы линий ЭПР. Возможное уширение, обусловленное спин-решеточной релаксацией, происходит за счет взаимодействия парамагнитных ионов с колебаниями решетки и определяется временем спин-решеточной релаксации T_1 . С целью уменьшения влияния спин-решеточной релаксации и сужения линии уменьшают температуру измерения.

Другая причина уширения – спин-спиновое взаимодействие и спин-спиновая релаксация со временем T_2 , определяемая как

$$(1/R^3) \cdot (1 - \cos^2 \theta),$$

где θ – угол между направлением поля и осью симметрии.

В этом случае уширение линии может быть уменьшено за счет увеличения расстояния между парамагнитными центрами, т. е. путем разбавления немагнитными ионами.

Быстрые химические процессы также влияют на уширение линий ЭПР. Например, электронный обмен будет приводить к уширению отдельных линий, а затем к их сужению, определяемому частотой обмена. Уширение наблюдается для процессов с частотой $\sim 5-10^7 \text{ с}^{-1}$. Процессы спинового обмена приводят к обменному сужению линии.

Методы ЭПР широко применяются для исследования состояния переходных металлов, которые входят, например, в состав кластерных катализаторов.

3.6. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Метод основан на возбуждении атомов исследуемого вещества излучением маломощной рентгеновской трубки. При этом возникает вторичное флуоресцентное излучение, которое попадает на диспергирующий кристалл-анализатор и, отразившись от него, регистрируется пропорциональным детектором. Кристалл-анализатор и детектор перемещаются гониометром. При этом каждому фиксированному положению гониометра соответствует определенная длина волны вторичного излучения, избираемая анализатором. Элементный состав образца характеризуется спектральными линиями, а их интенсивность однозначно свя-

зана с количественным содержанием присутствующих в образце элементов. Концентрация обычно рассчитывается с помощью компьютера путем сравнения с результатами анализа стандартных образцов.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет быстро и с высокой точностью анализировать практически все элементы Периодической системы в твердых, жидких, порошкообразных и пленочных образцах с высокой активностью.

3.7. Сравнение спектральных методов анализа элементов

В данном разделе рассмотрены не все методы, которые используются в анализе наночастиц разных элементов. Сопоставить между собой различные методы анализа элементов практически невозможно из-за их разнообразия и условий применения. Поэтому ограничимся в основном вариантами некоторых наиболее распространенных спектральных методов. Важными характеристиками любого метода являются пределы обнаружения и величины используемых для анализа образцов. Сравнительный анализ некоторых методов приведен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Сравнительный анализ спектральных методов

Метод	Пределы обнаружения (твердое вещество)		Навеска
	отн., %	г	
Атомно-эмиссионный спектральный анализ	10^{-7} – 10^{-4}	10^{-9} – 10^{-7}	10–100 мг
Атомно-абсорбционный анализ	10^{-8} – 10^{-5}	10^{-13} – 10^{-11}	0,1–1 мг
Атомно-флуоресцентный анализ	10^{-8} – 10^{-6}	10^{-11} – 10^{-9}	1–5 мл
Рентгенофлуоресцентный анализ	10^{-5} – 10^{-4}	10^{-7} – 10^{-6}	0,1 мг
Спектрофотометрия	10^{-4} – 10^{-3}	10^{-11} – 10^{-8}	0,2–10 мл
Лазерная масс-спектрография	10^{-8} – 10^{-5}	10^{-12} – 10^{-11}	5–100 мг

В заключение отметим некоторые проблемы анализа малых кластеров и наночастиц металлов. Одна из них связана с воспроизводимостью размеров частиц, получаемых разными методами на нано- и микроуровнях (частично этот вопрос уже затрагивался ранее).

При исследовании наночастиц сложности возникают при одновременном использовании нескольких методов анализа. Решение этой проблемы особенно важно для нанохимии. Для большинства химических превращений с участием частиц размером около 1 нм, т. е. содержащих до 10 атомов, трудно установить стехиометрическое уравнение реакции.

Это связано с тем, что большинство таких реакций осуществляется в неравновесных условиях и практически невозможно проследить за изменениями концентраций и составов начальных и конечных продуктов. Методы исследования состава, размера, свойств наночастиц нуждаются в дальнейшем развитии и совершенствовании.

Трудности, возникающие при исследовании высокоактивных частиц с небольшим числом атомов, в настоящее время преодолеваются с помощью различных теоретических методов. Электронные структуры кластеров металлов анализируются в основном двумя неэмпирическими методами: функционала плотности и конфигурационных взаимодействий Хартри–Фока. Первый метод дает информацию об основном состоянии нейтральных и заряженных частиц, но плохо описывает возбужденные состояния. Метод Хартри–Фока дает информацию об основном и возбужденном состояниях нейтральных и заряженных частиц. Однако оптимальная геометрия кластера может быть определена только для небольших частиц, расчеты же многоэлектронных кластеров требуют гораздо большего компьютерного времени.

Для анализа металлов с сильно делокализованными валентными электронами применяют модель электронной оболочки, которая предполагает, что валентные электроны каждого атома в частице становятся коллективизированными и находятся на границах кластера. Для сферических частиц закрытые оболочки имеют место при числе электронов $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40 \dots$. Для кластеров щелочных металлов частицы с подобным электронным состоянием называют «магическими». Модель оболочки не принимает во внимание, что заряд ядра атомов имеет место в модели желе, которая рассматривает положительные заряды атомов размазанными по гомогенному основанию, что не учитывает свойств, связанных с атомной структурой кластера. Частицы с закрытыми электронными оболочками имеют сферическую форму, а оболочки открытых кластеров деформированы, что влияет на энергию оболочки и принимается во внимание в неэмпирических квантово-механических расчетах [6].

Таким образом, для исследования индивидуальных наночастиц в газовой фазе и в объеме наноструктур используют самые различные методы. Однако для углубленного исследования наночастиц металлов, имеющих высокую активность и способных изменять ее в зависимости от кинетических и термодинамических условий, необходимо развитие новых методов. При этом они должны не только измерять, но и детально прослеживать изменения свойств наночастиц в процессе их образования, последующей самоорганизации и изготовления на их основе функционирующих нанотехнологических устройств.

Вопросы и задания к главе 3

1. Приведите классификацию физических и физико-химических методов исследования структуры и состава наночастиц; топографии, состава и состояния поверхности компактных материалов и малых частиц.
2. Дайте сравнительную характеристику методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии.
3. Перечислите характеристики структуры вещества, которые позволяет определить просвечивающая микроскопия высокого разрешения.
4. Опишите сущность методов рентгено-, электроно- и нейтронографии. В чем заключаются их сходства и различия? Укажите преимущества каждого метода применительно к исследованию наноматериалов.
5. Совокупность каких методов позволяет корректно оценить размеры наночастиц, толщину оксидного слоя (или защитного слоя иной природы) на их поверхности?
6. Опишите сущность дифракционных методов исследования структуры веществ.
7. Охарактеризуйте методики, используемые в рентгенографии (метод порошка, монокристалла) для выявления структуры веществ.
8. Приведите алгоритм проведения РФА и порядок идентификации кристаллических фаз.
9. Приведите принципиальную схему дифрактометра. Кратко охарактеризуйте принцип работы рентгеновской трубки, гониометра и дифрагированного излучения.
10. Опишите приемы, используемые для количественного определения кристаллических фаз в РФА. Дайте определения внутреннего и внешнего стандартов, приведите математические соотношения, позволяющие проводить оценку количественного состава исследуемых фаз.
11. Какую информацию позволяет получить метод туннельной микроскопии? Опишите принцип работы сканирующего туннельного микроскопа. Дайте определение понятиям «туннельный ток», «кантилевер», «обратная связь».
12. Дайте сравнительную характеристику спектральных методов анализа по способу воздействия на вещество, чувствительности метода и типу получаемого сигнала.
13. Охарактеризуйте методы рентгенофлуоресцентного анализа и фотоэлектронной спектроскопии. Сравните возможности этих методов, отметьте преимущества применительно к изучению наноматериалов.

Список литературы к главе 3

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
2. Кузенкова М.А., Курдюмов А.В., Макаренко Г.Н. и др. Структурные изменения при спекании ультрадисперсных порошков нитрида алюминия // Порошковая металлургия. – 1981. – № 10. – С. 35–40.
3. Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В. и др. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
4. Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев В.М. Методы исследования процессов горения и детонации. – М.: Наука, 1969. – 301 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.

Глава 4

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Одним из распространенных в практике определения химического состава веществ является спектральный анализ – метод, основанный на исследовании спектров испускания, поглощения, отражения и люминесценции. Различают атомный и молекулярный спектральный анализ, задачи которого состоят в определении соответствующего элементного и молекулярного состава вещества. Эмиссионный спектральный анализ проводят по спектрам испускания атомов, ионов или молекул, возбужденных различными способами; абсорбционный спектральный анализ – по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами. В зависимости от цели исследования, свойств анализируемого вещества, специфики используемых спектров, области длин волн и других факторов ход анализа, аппаратура, способы измерения спектров и метрологические характеристики результатов значительно различаются. В соответствии с этим спектральный анализ подразделяют на ряд самостоятельных методов:

- атомно-абсорбционный анализ;
- атомно-флуоресцентный анализ;
- инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия);
- комбинационного рассеяния спектроскопия;
- люминесцентный анализ;
- молекулярная оптическая спектроскопия;
- спектроскопия отражения;
- спектрофотометрия;
- ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия);
- фотометрический анализ;
- фурье-спектроскопия;
- рентгеновская спектроскопия.

4.1. Спектры поглощения и спектры отражения, виды оптической спектроскопии

Колебательная спектроскопия – раздел молекулярной спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Диапазон частот колебательных переходов – от $3 \cdot 10^{11}$ до 10^{14} Гц (волновое число от 10 до 4000 см^{-1}).

Колебательные спектры могут быть получены либо в результате непосредственного поглощения веществом инфракрасного (ИК) излучения, либо при поглощении видимого и УФ излучения, когда часть поглощенной энергии расходуется на возбуждение молекул, а большая часть реэмиттируется веществом. Соответственно колебательная спектроскопия подразделяется на ИК-спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (романовскую).

В химии колебательная спектроскопия используется для получения информации о структуре молекулы; при этом спектры обычно интерпретируются на основе привлечения эмпирических закономерностей.

Частоты колебательных спектров используются также для расчета силовых полей молекул, т. е. для определения различного типа сил взаимодействия атомов в молекуле. Так называемые силовые постоянные для значительного числа групп атомов обладают свойством переносимости, т. е. постоянством в рядах сходных по строению молекул.

Спектроскопия отражения – раздел спектроскопии, изучающий закономерности отражения электромагнитного излучения от различных сред.

Различают спектры внешнего и внутреннего отражения. Первые, в свою очередь, делятся на спектры зеркального отражения (когда падающий и отраженный лучи лежат в одной плоскости с нормалью к отражающей поверхности, а угол отражения равен углу падения) и спектры диффузного отражения (когда отраженные лучи рассеиваются по разным направлениям). Характер внешнего отражения излучения определяется соотношением между длиной волны падающего излучения и размерами неровностей отражающей поверхности. Практически отраженное излучение имеет смешанный характер; при специально выбранных условиях преобладает вклад того или иного вида отражения. Зеркальное отражение получают с применением гладкой плоской поверхности, в частности при исследовании молекулярных структур слоев, нанесенных на различные подложки, при изучении явлений адгезии, адсорбции, электрокатализа, ингибирования коррозии, а также при определении оптических постоянных (например, действительной и мнимой частей показателя преломления). В последнем случае измеряют отражательную способность вещества $R(\nu) = I_0/I_n$, где I_0 и I_n интенсивности отраженного и падающего излучения.

Зная оптические постоянные веществ, можно в спектрах отражения выделить смещение и искажение форм спектральных полос и изменение их интенсивности, вызванные не оптическими эффектами, а изменениями структуры отражающей поверхности или химическими реакциями. Так, например, при исследовании спектра отражения пленки из полиметилметакрилата, нанесенной на подложку из золота, полоса, соответствующая валентному колебанию $C = O$, оказывается смещенной в высокочастотную область (примерно на 10 см^{-1}) и имеет асимметричную форму. Такие искажения возрастают при увеличении толщины пленки и уменьшении комплексного показателя преломления материала подложки. На искажение полос сильно влияет также угол падения излучения и поляризация падающего пучка. Для оценки искажений в спектрах отражения определяющую роль играет или действительная, или мнимая часть комплексного показателя преломления подложки в зависимости от оптических свойств последней. При использовании поляризованного излучения можно определить пространственную ориентацию молекул, образующих пленку на отражающей подложке, и характер их взаимодействия с подложкой. Однако необходимо предварительно тщательно учесть роль оптических эффектов в искажении спектров отражения.

Спектры, полученные при зеркальном отражении, представляют собой суперпозицию спектров отражения и пропускания. Обычно наилучшие результаты получают при угле падения излучения около 45° и при толщине покрытий около $0,01\text{ мкм}$. При малых толщинах пленок ($< 0,01\text{ мкм}$) и угле падения 90° спектры отражения не могут быть получены, т. к. образующаяся стоячая волна электрического поля имеет на отражающей поверхности узел, и молекулы вещества не могут взаимодействовать с излучением. Количество отраженной энергии при скользком падении луча может быть значительно больше, причем проникновение излучения будет более глубоким, т. е. будет исследоваться большая толщина образца.

Обычно при внешнем отражении падающий луч проникает в образец на глубину $10\text{--}20\text{ мкм}$. С использованием ИК фурье-спектрофотометров могут быть исследованы слои толщиной $5\text{--}500\text{ мкм}$ при площади исследуемого образца до 1 мм^2 за время $2\text{--}30\text{ мин}$. В случае металлических поверхностей интенсивность спектров отражения может быть повышена путем использования излучения, поляризованного в плоскости, параллельной поверхности металла.

Спектры диффузного отражения обычно малоинтенсивны, т. к. удается собрать и направить в спектральный прибор только очень малую часть рассеянного (отраженного) излучения. Поэтому необходимо применять ИК фурье-спектрофотометры, обладающие высокими

светосилой и соотношением «сигнал/шум» (около 105). Получаемые при диффузном отражении спектры часто оказываются подобными спектрам пропускания. Исследуемыми образцами могут быть массивные твердые тела, порошки (иногда содержащие различные наполнители – KBr, KCl, CsI, прозрачные в исследуемой области спектра), волокнистые (ткани, войлок) и ячеистые (например, электроды с различными наполнителями) материалы, пены, суспензии и аэрозоли, разрядные промежутки с электронными запалами для анализа возможных загрязнений и т. д. Перед исследованием твердый образец обычно натирают на наждачную бумагу на основе карбида кремния тонкого помола, спектр которого либо не проявляется в спектре исследуемого образца, либо может быть вычтен из полученного спектра и использоваться как спектр сравнения. Спектры отражения при диффузном рассеянии могут наблюдаться от достаточно малых количеств вещества, например, от пятен на хроматографической пластине. Метод используют также для определения диэлектрических свойств образцов.

Спектры внутреннего отражения наблюдают, когда исследуемый образец находится в контакте с призмой из оптически менее плотного материала; излучение проходит сначала через призму и ее границу с образцом под углом, превышающим критический (т. е. угол падения, при котором преломление света в образец прекращается), а затем проникает в образец (на глубину до 1–2 мкм), где теряет часть своей энергии и отражается. Таким образом, получают спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В качестве материала призм используют прозрачные в различных областях спектра материалы, в частности, кварц, оксиды цинка и магния, сапфир, кремний, фторид кальция, сульфид мышьяка, германий, селениды мышьяка и цинка, хлориды натрия, калия и серебра, бромиды калия и серебра, теллурид кадмия, алмаз.

При интерпретации спектров НПВО следует иметь в виду, что интенсивности полос повышаются по мере увеличения длины волны, что обусловлено более глубоким проникновением в образец более длинноволнового излучения. Кроме того, искажения формы полос и их смещения могут быть обусловлены дисперсией показателя преломления. Часто используют методику получения спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), причем число отражений может быть 25 и более. Длина призмы, находящейся в контакте с исследуемым образцом, может достигать > 500 мм при толщине до 2 мм. Угол падения излучения на кристалл можно варьировать, при этом меняется число отражений и соответственно изменяется интенсивность спектра МНПВО. Используя призму из материала с высоким значением показателя преломления (например, германия), при малом числе отра-

жений можно получить хороший спектр МНПВО даже от резины с высоким содержанием сажи. Чем выше показатель преломления материала призмы, тем меньше глубина проникновения излучения в образец.

Метод МНПВО особенно полезен для качественного анализа и успешно применяется для исследования поверхностей твердых тел и жидких образцов – водных растворов (объемом до 25 мкл), вязких и клейких веществ, паст, поверхностных покрытий, поверхностей полимерных соединений, слоистых пластиков, волокнистых и вспененных материалов, различных осадков и шламов и т. п. Качество получаемых спектров МНПВО сильно зависит от контакта между кристаллической призмой и образцом. В связи с мягкостью или хрупкостью материалов призм, используемых в этом методе, исследуемые твердые образцы должны иметь гладкую плоскую поверхность и не быть чрезмерно жесткими или шероховатыми.

Спектры отражения изучаются, как правило, в оптической (ИК, УФ и видимой) области с помощью спектрофотометров, снабженных специальными устройствами. При исследовании зеркального отражения применяют обычно систему зеркал, которая отклоняет пучок излучения, направляет его на изучаемый объект и возвращает отраженное излучение вновь в спектральный прибор. Для наблюдения спектров НПВО используют такие же приставки, но с той разницей, что в этом случае излучение направляется на призму, находящуюся в контакте с исследуемым образцом. Для изучения спектров диффузного отражения обычно используют полую фотометрическую сферу, внутренняя поверхность которой покрыта отражающим материалом, не поглощающим в исследуемой области спектра; для входа и выхода излучения и размещения образца в сфере предусматриваются соответствующие «окна».

Спектроскопия отражения – единственный метод получения количественных оптических характеристик веществ, для которых по тем или иным причинам (вследствие очень сильного поглощения, невозможности получить тонкие слои и т. п.) не могут быть получены спектры пропускания. Все физические тела, которые сами не излучают в видимой области спектра, могут наблюдаться вследствие характерного для них спектра отражения. Спектроскопию отражения применяют для определения оптических постоянных веществ, для исследования тонких пленок, в частности в оптической промышленности и микроэлектронике [1, 2].

Абсорбционная спектроскопия изучает спектры поглощения электромагнитного излучения атомами и молекулами вещества в различных агрегатных состояниях. Интенсивность светового потока при его прохождении через исследуемую среду уменьшается вследствие превращения энергии излучения в различные формы внутренней энергии вещества и в энергию вторичного излучения. Поглощательная способность

вещества зависит главным образом от электронного строения атомов и молекул, а также от длины волны и поляризации падающего света, толщины слоя, концентрации вещества, температуры, наличия электрического и магнитного полей. Для измерения поглощательной способности используют спектрофотометры – оптические приборы, состоящие из источника света, камеры для образцов, монохроматора (призма или дифракционная решетка) и детектора. Сигнал от детектора регистрируется в виде непрерывной кривой (спектра поглощения) или в виде таблиц, если спектрофотометр имеет встроенную ЭВМ. Применение абсорбционной спектроскопии основано на следующих законах.

1. Закон Бугера–Ламберта: если среда однородна и слой вещества перпендикулярен падающему параллельному световому потоку, то

$$I = I_0 e^{-dk}, \quad (4.1)$$

где I_0 и I_n – интенсивности соответственно падающего и прошедшего через вещество света; d – толщина слоя; k – коэффициент поглощения, который не зависит от толщины поглощающего слоя и интенсивности падающего излучения.

Для характеристики поглощательной способности широко используют следующие параметры: коэффициент экстинкции или светопоглощения, $k' = k/2,303$ (в см^{-1}), оптическую плотность $A = \lg I_0/I$, а также величину пропускания $T = I/I_0$. Отклонения от закона известны только для световых потоков чрезвычайно большой интенсивности (для лазерного излучения). Коэффициент k зависит от длины волны падающего света, т. к. его величина определяется электронной конфигурацией молекул и атомов и вероятностями переходов между их электронными уровнями. Совокупность переходов создает спектр поглощения (абсорбции), характерный для данного вещества.

2. Закон Бера, согласно которому каждая молекула или атом независимо от относительного расположения других молекул или атомов поглощает одну и ту же долю энергии излучения:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k_1 c, \quad (4.2)$$

где c – концентрация вещества. Если c выражена в моль/л, то k_1 называется молярным коэффициентом поглощения. Отклонения от этого закона свидетельствуют об образовании димеров, полимеров, ассоциатов, о химическом взаимодействии поглощающих частиц.

3. Объединенный закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda C \cdot l}. \quad (4.3)$$

Вид спектра поглощения определяется как природой образующих его атомов и молекул, так и агрегатным состоянием вещества. Спектр разреженных атомарных газов – ряд узких дискретных линий, положение которых зависит от энергии основного и возбужденных электронных состояний атомов. Спектры молекулярных газов – полосы, образованные тесно расположенными линиями, соответствующими переходам между колебательным и вращательным энергетическими уровнями молекул. Спектр вещества в конденсированной фазе определяется не только природой составляющих его молекул, но и межмолекулярными взаимодействиями, влияющими на структуру электронных уровней. Обычно такой спектр состоит из ряда широких полос различной интенсивности. Иногда в нем проявляется структура колебательных уровней (особенно у кристаллов при охлаждении). Прозрачные среды, например, вода, кварц, не имеют в спектре полос поглощения, а обладают лишь границей поглощения.

По спектрам поглощения проводят качественный и количественный анализ веществ. Абсорбционная спектроскопия широко применяется для изучения строения вещества. Она особенно эффективна при исследовании процессов в жидких средах; по изменениям положения, интенсивности и формы полос поглощения судят об изменениях состава и строения поглощающих свет частиц без их выделения из растворов.

Для наблюдения за процессами, происходящими в течение короткого промежутка времени (от нескольких секунд до $\sim 10\text{--}12$ с), широко применяют методы кинетической спектроскопии. Они основаны на регистрации (с помощью фотопластинок или фотоэлектрических приемников) спектров поглощения или испускания исследуемой системы после кратковременного воздействия на нее, например, быстрого смешения с реагентами или возбуждения внешним источником энергии – светом, потоком электронов, электрическим полем и т. п. Спектром сравнения служит спектр «невозбужденной» системы. Методы кинетической спектроскопии используют для изучения механизма реакций (в частности, для установления состава промежуточных продуктов), для количественного определения скоростей реакций [3].

4.2. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия – раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК-области, т. е. в диапазоне длин волн $10^{-6}\text{--}10^{-3}$ м в координатах «интенсивность поглощенного излучения – длина волны (или волновое число)». ИК-спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями ос-

нового электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК-спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений. Для регистрации спектров используют классические спектрофотометры и фурье-спектрометры. Основные части классического спектрофотометра – источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с веществом (в любом агрегатном состоянии) помещается перед входной (иногда за выходной) щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора применяют призмы из различных материалов (LiF, NaCl, KCl, CsF и др.) и дифракционные решетки. Последовательное выведение излучения различных длин волн на выходную щель и приемник излучения (сканирование) осуществляется поворотом призмы или решетки. Источники излучения – накаливаемые электрическим током стержни из различных материалов. Приемники: чувствительные термопары, металлические и полупроводниковые термосопротивления (болометры) и газовые термопреобразователи, нагрев стенки сосуда которых приводит к нагреву газа и изменению его давления, которое фиксируется. Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой. Достоинства приборов классической схемы: простота конструкции, относительная дешевизна. Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения «сигнал/шум», что сильно затрудняет работу в далекой ИК-области; сравнительно невысокая разрешающая способность (до $0,1 \text{ см}^{-1}$), длительная (в течение нескольких минут) регистрация спектров. В фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а основным элементом – интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, которые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков. Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармонических составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ. Достоинства фурье-спектрометра: высокое отношение «сигнал/шум», возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до $0,001 \text{ см}^{-1}$). Недостатки: сложность изготовления и высокая стоимость. Все спектрофотометры снабжены ЭВМ, ко-

которые производят первичную обработку спектров: накопление сигналов, отделение их от шумов, вычитание фона и спектра сравнения (спектра растворителя), изменение масштаба записи, вычисление экспериментальных спектральных параметров, сравнение спектров с заданными, дифференцирование спектров и др. Кюветы для ИК-спектрофотометров изготавливают из прозрачных в ИК-области материалов. В качестве растворителей используют обычно CCl_4 , CHCl_3 , тетрахлорэтилен, вазелиновое масло. Твердые образцы часто измельчают, смешивают с порошком KBr и прессуют таблетки. Для работы с агрессивными жидкостями и газами применяют специальные защитные напыления (Ge , Si) на окна кювет. Мешающее влияние воздуха устраняют вакуумированием прибора или продувкой его азотом. В случае слабо поглощающих веществ (разреженные газы и др.) применяют многоходовые кюветы, в которых длина оптического пути достигает сотен метров благодаря многократным отражениям от системы параллельных зеркал. Большое распространение получил метод матричной изоляции, при котором исследуемый газ смешивают с аргоном, а затем смесь замораживают. В результате полуширина полос поглощения резко уменьшается и спектр получается более контрастным. Применение специальной микроскопической техники позволяет работать с объектами очень малых размеров (доли миллиметров). Для регистрации спектров поверхности твердых тел применяют метод НПВО. Он основан на поглощении поверхностным слоем вещества энергии электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, которая находится в оптическом контакте с изучаемой поверхностью.

ИК-спектроскопию широко применяют для анализа смесей и идентификации чистых веществ. Количественный анализ основан на законе Бугера–Ламберта–Бера (4.3), связывающем интенсивность полос поглощения с концентрацией вещества в пробе. При этом о количестве вещества судят не по отдельным полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (4–5), то удается математически выделить их спектры даже при значительном перекрывании последних. Погрешность количественного анализа, как правило, составляет доли процента. Идентификация чистых веществ производится обычно с помощью информационно-поисковых систем путем автоматического сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ.

Для идентификации новых веществ (молекулы которых могут содержать до 100 атомов) применяют системы искусственного интеллекта. В этих системах на основе спектроструктурных корреляций генерируются молекулярные структуры, затем строятся их теоретические спектры,

которые сравниваются с экспериментальными данными. Исследование строения молекул и других объектов методами ИК-спектроскопии подразумевает получение сведений о параметрах молекулярных моделей и математически сводится к решению так называемых обратных спектральных задач. Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомым параметрам, рассчитанных с помощью специальной теории спектральных кривых, к экспериментальным. Параметрами молекулярных моделей являются массы составляющих систему атомов, длины связей, валентные и торсионные углы, характеристики потенциальной поверхности (силовые постоянные и др.), дипольные моменты связей и их производные по длинам связей и др. ИК-спектроскопия позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры; изучать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику химических реакций; регистрировать короткоживущие (время жизни до 10^{-6} с) частицы; уточнять отдельные геометрические параметры; получать данные для вычисления термодинамических функций и др. Необходимый этап таких исследований – интерпретация спектров, т. е. установление частот колебаний, выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах, и их интенсивностей. Расчеты спектров молекул, содержащих до 100 атомов, в т. ч. полимеров, выполняются с помощью ЭВМ. При этом необходимо знать характеристики молекулярных моделей (силовые постоянные, электрооптические параметры и др.), которые находят решением соответствующих обратных спектральных задач или квантовохимическими расчетами. И в том, и в другом случае обычно удается получать данные для молекул, содержащих атомы лишь первых четырех периодов периодической системы. Поэтому ИК-спектроскопия как метод изучения строения молекул получила наибольшее распространение в органической и элементоорганической химии. В отдельных случаях для газов в ИК-области удается наблюдать вращательную структуру колебательных полос. Это позволяет рассчитывать дипольные моменты и геометрические параметры молекул, уточнять силовые постоянные и т. д. [4, 5].

4.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) называется метод исследования элементного (качественного и количественного) состава вещества по спектру излучения его атомов. Для качественного определения достаточно удостовериться в наличии или отсутствии их линий в спектрах проб. При количественном анализе проводят сравнение интенсивностей спектральных линий определяемых элементов с ин-

тенсивностью тех же самых линий в спектрах стандартных образцов, содержащих определяемые элементы в известных концентрациях.

Метод АЭС имеет ряд преимуществ: многоэлементность, экспрессность, низкие пределы обнаружения, возможность определения многих элементов в малых пробах и автоматизации – все это быстро сделало АЭС эффективным методом аналитической химии [6].

Для получения атомного спектра твердой пробы вещество испаряют в дуговых (постоянного и переменного тока) и искровых разрядах. При высокой температуре в источнике света происходит плавление, испарение любого твердого вещества и наблюдается свечение его паров. Свет, излучаемый возбужденными атомами вещества, при помощи спектрального прибора разлагается в линейчатый спектр (рис. 4.1). В зависимости от типа применяемого аппарата можно фотографировать эмиссионный спектр, получать фотоэлектрическую запись спектральных линий либо наблюдать визуально видимую часть спектра [7].

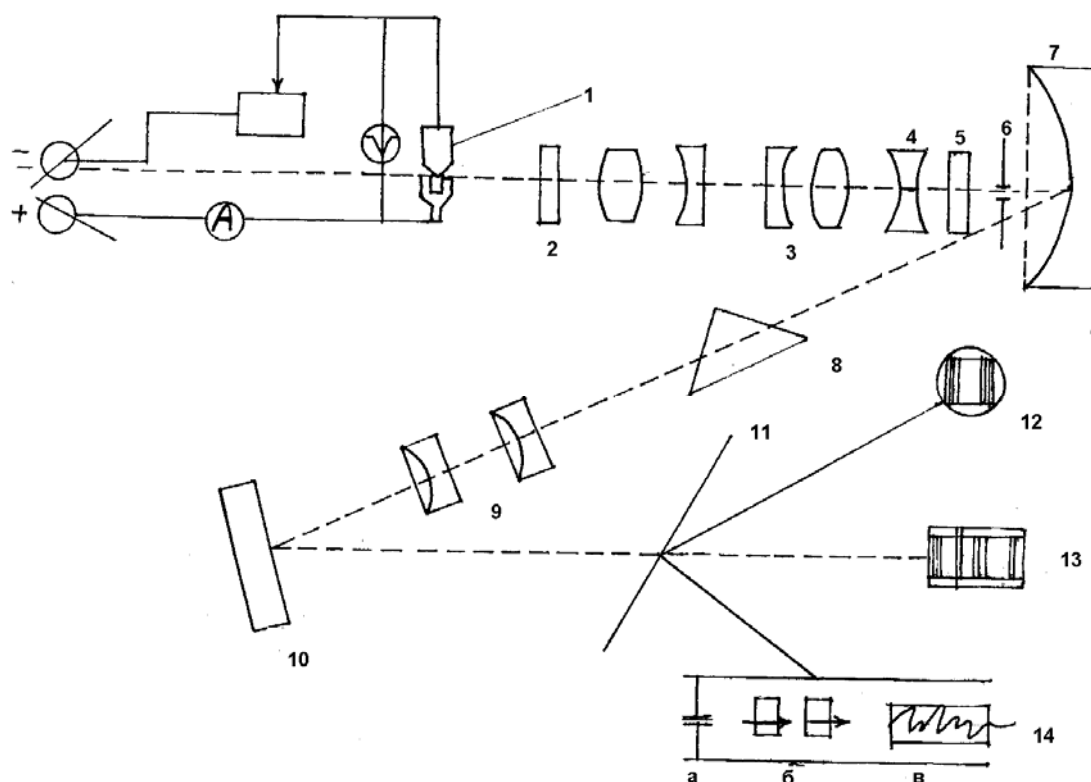


Рис. 4.1. Принципиальная схема атомно-эмиссионного анализа:
 1 – источник света; 2, 3, 4 – конденсаторные линзы; 5 – диафрагма Гартмана;
 6 – входная щель спектрального прибора; 7 – зеркальный объектив; 8 – кварцевая
 призма; 10 – зеркало; 11 – фокальная плоскость; 12 – визуальное наблюдение
 видимой части спектра; 13 – фотографический метод регистрации спектра;
 14 – фотоэлектрический метод регистрации спектра: а – фотоумножитель,
 б – усилитель, в – самописец

В плазме дуги разряда, осуществляемого в атмосфере различных газов при давлениях, близких к атмосферному давлению, имеет место локальное термодинамическое равновесие, в условиях которого концентрация n_m атомов (или ионов) данного элемента в источнике света, находящихся в возбужденном состоянии m , описывается известной формулой Больцмана

$$n_m = n_{a(i)} \frac{q_m}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (4.4)$$

где $n_{a(i)}$ – общая концентрация нейтральных атомов (или ионов определенного заряда) данного элемента во всех возможных энергетических состояниях; q_m – статистический вес состояния m ; Z – функция распределения, или так называемая сумма по всем состояниям; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; E_m – энергия состояния m .

Интенсивность спектральной линии, излучаемой при переходе атома с уровня m на уровень n (из возбужденного состояния в низшее энергетическое состояние), в отсутствие самопоглощения и с учетом ионизации определяется выражением

$$I_{mn} = A_{mn} n_a \frac{q_m}{Z} h\nu_{mn} (1-x) e^{-E_m/RT}, \quad (4.5)$$

где A_{mn} – вероятность перехода $m \rightarrow n$; h – постоянная Планка; ν_{mn} – частота излучения света, равная $\nu = (E_m - E_n)/h$, где E_n и E_m – энергия соответствующих состояний; x – степень ионизации.

Зависимость между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элементов в газовом облаке, которая, в свою очередь, связана с концентрацией элементов в пробе, положена в основу количественного эмиссионного спектрального анализа [8]. В общем виде она описывается эмпирической формулой Ломакина–Шайбе

$$I_1 = ac^b, \quad (4.6)$$

где I_1 – интенсивность аналитической линии (за вычетом накладывающейся на нее интенсивности фона и посторонних линий); c – концентрация (или абсолютное содержание) элемента в пробе; a и b – некоторые постоянные, зависящие от конкретных условий и параметров метода анализа, в частности, от общего состава и свойств пробы, применяемых источников возбуждения спектров, способа регистрации аналитических сигналов.

В соответствии с уравнением (4.6.) связь между логарифмом интенсивности аналитической линии и логарифмом содержания данного элемента в анализируемой пробе будет линейной:

$$\lg I_1 = b \lg C + A, \quad (4.7)$$

где $A = \lg a$.

В связи со сложностью и индивидуальностью процессов конкретный вид зависимости и соответствующих градуировочных графиков устанавливаются с помощью так называемых эталонов, или образцов сравнения, матричный состав которых идентичен или близок к таковому в анализируемых пробах [9].

Метод эмиссионного спектрального анализа используют во многих областях науки и техники и в различных областях промышленности. Этим методом выполняется спектрально-аналитический контроль исходного сырья и готовой продукции в металлургической промышленности; контроль технологического процесса на горно-обогатительных и гидрометаллургических предприятиях; аналитический контроль природных и сточных вод, почвы, атмосферы; а также контроль состава веществ в медицине и биологии.

4.4. Нейтронно-активационный анализ

Физические параметры ядерного реактора во многом определяются материальным составом активной зоны. Нейтронно-физические свойства реакторных материалов зависят от концентрации примесей, в особенности если последние обладают высокими значениями сечений взаимодействия с нейтронами [10]. Например, широко используемый в реакторостроении материал цирконий содержит в своем составе около 3 % примеси гафния – элемента, являющегося химическим аналогом циркония. Значения сечений радиационного захвата изотопов гафния лежат в диапазоне 50–400 барн. Поэтому примесь гафния оказывает значимое влияние на нейтронно-физические параметры природного циркония.

Таким образом, большое значение приобретает контроль содержания примесей в ядерных материалах. Химические методы анализа вследствие низких концентраций примесных элементов во многих случаях являются неэффективными. Широкое применение получили ядерно-физические методы контроля, в частности активационный анализ – метод определения качественного и количественного состава исследуемых объектов путем измерения радиоактивного излучения ядер, возбуждаемых в процессе ядерных реакций. Для воздействия на ядра используются заряженные частицы, нейтроны и гамма-кванты. Одним из ведущих методов является нейтронно-активационный анализ (НАА), в основу которого положена следующая ядерная реакция:

$$M^z_M (n, \gamma) \rightarrow M^z_{M+1}$$

При применении методик НАА в результате воздействия нейтронов на исследуемый образец в последнем образуются ядра – продукты реак-

ции активации, которые могут быть как стабильными, так и радиоактивными. Исследование наведенной активности образца позволяет определить состав примесей материала, а также их концентрацию.

Важной составной частью НАА является анализ возможных схем активации ядер основного и примесных элементов и схем радиоактивного распада ядер – продуктов активации. В результате должны быть выбраны нуклиды, параметры которых позволяют экспериментально провести анализ состава исследуемого образца. Пригодными для НАА являются каналы активации и распадов, включающие нуклиды, которые обладают следующими характеристиками:

- высокими значениями сечений активации (для исходных нуклидов) и низкими сечениями поглощения (для нуклидов – продуктов активации), позволяющими накопить достаточное для анализа количество ядер – продуктов активации за относительно малое время облучения;
- периодами полураспада, с одной стороны, достаточно большими, чтобы иметь возможность проведения измерений, с другой – относительно малыми, чтобы концентрации ядер – продуктов активации достигли стационарных значений за время облучения;
- характеристиками радиоактивного излучения (энергия излучения и относительный выход линии для гамма-излучения), позволяющими на имеющейся спектрометрической аппаратуре однозначно определить параметры излучения ядер – продуктов активации.

При активационном анализе непосредственно измеряется активность, обусловленная излучением ядер – продуктов активации. Концентрации исходных нуклидов определяются косвенно. Для установления функциональной связи концентраций исходных ядер и ядер – продуктов активации необходимо решить систему уравнений, описывающую кинетику накопления нуклидов в исследуемом образце при облучении нейтронами. Скорость накопления ядер каждого 1-го выбранного для анализа нуклида определяется уравнением

$$\frac{dN_i}{dt} = \Phi\sigma N - \Phi\sigma_{ci}N_i - \lambda_i N_i, \quad (4.8)$$

где N – число атомов активируемого нуклида; N_i – число радиоактивных ядер; Φ – поток нейтронов; λ_i – постоянная распада; σ , σ_{ci} – сечения реакций активации и поглощения соответственно.

Для определения примесей в исследуемом материале методом НАА используются абсолютный и относительный методы.

При использовании абсолютного метода измеряют активность образца, облученного нейтронным потоком, находят по ней концентрацию

ядер – продуктов активации и затем определяют косвенным образом содержание примесей в исследуемом материале.

На практике абсолютный метод используется редко, т. к. сечения реакций активации сильно и неоднозначно зависят от энергии нейтронов, что накладывает жесткие требования на точность определения распределения потоков нейтронов по энергии в месте облучения образца. Большой объем измерений и вычислений обуславливает высокую погрешность косвенного определения концентрации примесей, которая для абсолютного метода оценивается величиной 40–50 %.

Более точным и наиболее часто используемым является относительный метод. Сущность метода состоит в том, что одновременно с анализируемым образцом облучают образец (стандарт) с точно известным количеством определяемого элемента. Облучение и измерение наведенной активности образца и стандарта проводят в одинаковых условиях. Содержание определяемого элемента рассчитывают относительно его содержания в стандарте по следующей формуле:

$$\frac{m_x}{m_{cm}} = \frac{N_x \exp(-\lambda t_x)}{N_{cm} \exp(-\lambda t_{cm})}, \quad (4.9)$$

где t – время выдержки после облучения; индексы « x » и « cm » относятся к исследуемому образцу и стандарту соответственно.

Если промежуток времени между измерениями пробы и стандарта мал по сравнению с периодом полураспада изотопов примеси ($t_x \cong t_{cm}$), то соотношение (4.9) примет вид

$$\frac{m_x}{m_{cm}} = \frac{N_x}{N_{cm}},$$

и окончательно получаем

$$m_x = \frac{N_x \cdot m_{cm}}{N_{cm} \cdot p} \cdot 100\%, \quad (4.10)$$

где p – масса образца, г.

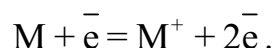
Таким образом, при использовании относительного метода нет необходимости определения энергетических распределений нейтронных потоков и учета их влияния на процессы активации (т. к. образец и стандарт находятся в одинаковых условиях). Малый объем вычислений и простой вид расчетного соотношения (4.10) снижает погрешность косвенного определения концентрации исследуемого нуклида. В качестве недостатка метода можно отметить зависимость погрешности результатов от погрешности определения содержания примеси в стандарте.

Относительный метод удобен и пригоден при необходимости проведения большого количества измерений одинаковых по элементному составу образцов. В качестве стандартов, как правило, используются стандартные образцы сравнения, изготовленные и аттестованные метрологическими службами либо приготовленные из растворов химических соединений соответствующих элементов.

При постановке нейтронноактивационного анализа может использоваться многоканальный полупроводниковый Ge(Li) анализатор – детектор ДГДК-80 В объемом 80 см^3 и площадью чувствительной поверхности 15 см^2 [10].

4.5. Масс-спектрометрия

Масс-спектральный анализ основан на способности газообразных ионов разделяться в магнитном поле в зависимости от отношения m/e , где m – масса, e – заряд иона. Ионизация молекул в газе происходит под действием потока электронов. Наиболее вероятными являются процессы образования однозарядных положительных ионов:

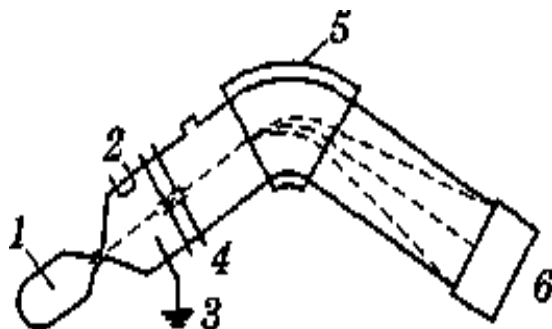


Образование двух- и более высоко заряженных ионов, а также захват электрона с образованием отрицательных ионов являются менее вероятными процессами. По величине m/e определяют массовое число иона, а по интенсивности соответствующего сигнала судят о концентрации ионов. Метод широко применяется для элементного анализа твердых неорганических веществ и материалов. Прежде чем осуществить ионизацию, необходимо перевести эти вещества в атомное состояние. Для этого требуются достаточные затраты энергии, и те источники, которые используют для этой цели, обеспечивают одновременно атомизацию и ионизацию твердых веществ. Среди наиболее распространенных источников ионизации можно выделить искровой электронный разряд, излучение лазера и поток ускоренных первичных ионов. Им соответствуют три вида масс-спектрометрического анализа твердых тел: искровая, лазерная и масс-спектрометрия вторичных ионов. Наиболее распространенным является метод искровой масс-спектрометрии.

Принципиальная схема масс-спектрометра приведена на рис. 4.2. В камере анализируемое вещество переводится в газообразное состояние при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па. Режим работы камеры устанавливается в зависимости от того, трудно- или легколетучие соединения входят в состав анализируемого образца.

При анализе газообразных проб стадия испарения, естественно, отпадает. Далее молекулярный пучок ионизируется. Искровой разряд воз-

буждают между двумя близко расположенными (доли миллиметра) электродами, один из которых – катод (иначе его называют зондом) – изготовлен в виде тонкой иглы из тугоплавкого металла, как правило, тантала. Анодом служит анализируемый образец, если он является проводником электрического тока. К электродам подводят в импульсном режиме ток высокого напряжения (десятки киловольт).



*Рис. 4.2. Принципиальная схема масс-спектрометра:
1 – газообразная проба; 2 – катод; 3 – анод; 4 – ускоряющие пластинки;
5 – магнитное поле; 6 – детектор*

В межэлектродном пространстве возникает короткий искровой разряд. При этом часть образца разрушается, распыляется и испаряется в зазор между электродами, атомизируется и частично ионизируется.

После окончания разряда из образовавшихся ионов формируют пучок и ускоряют его по направлению к масс-анализатору. Поскольку энергия воздействия на частицы в источнике ионов обычно очень высока, образующиеся ионы могут иметь разные энергетические характеристики. Поэтому скорость, которую приобретают ионы, может и не быть напрямую связана только с их зарядом и массой. В связи с этим для ослабления разброса по энергиям применяют так называемые масс-спектрометры с двойной фокусировкой, в которых пучок ионов проходит через систему электрических и магнитных полей специальной конфигурации.

Качественный анализ основан на расшифровке положения линии в масс-спектре. Масс-спектры многих веществ изучены достаточно подробно, составлены специальные атласы. Идентификация осуществляется путем привязки к линиям основного элемента или введенного внутреннего стандарта, как в АЭС.

К достоинствам искровой масс-спектрометрии можно отнести высокую селективность и чувствительность (абсолютный предел обнаружения достигает 10–12 г). Кроме того, это многоэлементный метод, позволяющий одновременно определять до 60–70 элементов. Одним из ограничений метода является необходимость электропроводности образца. Однако это ограничение можно преодолеть, например,

напыляя на поверхность непроводящей пробы тонкий слой металла высокой степени чистоты.

Этот метод широко применяется для элементного анализа твердых неорганических веществ и материалов, для молекулярного анализа газов, для идентификации и установления структуры органических соединений [9].

4.6. Термический анализ

Термические методы основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Среди методов термического анализа различают ДТА и ТГ.

4.6.1. Дифференциально-термический анализ

ДТА заключается в измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

ДТА позволяет исследовать фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении по термическим эффектам и изменению веса. Метод ДТА основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и инертного эталона. Эталон должен быть термически устойчивое вещество, для которого в интервале фазовых переходов не наблюдается фазовых переходов или разложения. Регистрируемым параметром является разность температур вещества и эталона, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью [11].

4.6.2. Термогравиметрия

ТГ заключается в измерении потери массы пробы при изменении температуры. Кривые зависимости Δm от температуры называются термогравиграммami. Часто изменение массы m очень ярко выражено. Тогда целесообразно построить дифференциальную кривую в координатах $\Delta m/\Delta T = f(T)$. Термогравиграммы позволяют проследить за ходом превращения веществ в процессе нагревания. При этом происходят разные химические реакции: разложение, окисление и восстановление, дегидратация, замещение и т. п. Кривые можно использовать для решения ряда задач:

- 1) по уменьшению массы можно судить о содержании определяемого компонента (в работах [11–12] определено содержание основного вещества в сверхтонких порошках алюминия и бора);
- 2) можно установить интервал температур устойчивости разных форм вещества, в т. ч. гравиметрической формы, что очень важно при определении веществ гравиметрически;
- 3) термогравиграммы дают информацию о составе соединений на разных стадиях разложения;

- 4) метод ТГ позволяет провести одновременное определение компонентов, неосуществимое другими методами (например, кальция и магния в виде совместно осажденных оксалатов [9]).

4.7. Калориметрия

Калориметрия – совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в физико-химическом процессе.

Основной частью калориметрической установки является калориметр. Типы и формы калориметров разнообразны. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд, наполненный калориметрической жидкостью с известной теплоемкостью и окруженный мало проводящей теплоту оболочкой (вместо сосуда с жидкостью может применяться массивное металлическое тело). Изучаемый процесс проводится так, чтобы теплота процесса по возможности быстро и полностью отдавалась калориметру (или отнималась от него); основной измеряемой величиной является изменение температуры калориметра ΔT . Зная теплоемкость калориметрической системы, т. е. совокупности всех частей калориметра, между которыми распределяется поглощаемая теплота, получают измеряемую теплоту:

$$Q = cm\Delta T, \quad (4.11)$$

где c – удельная теплоемкость; m – масса; ΔT – изменение температуры.

Измерение тепловых эффектов при окислении НП

Для НП получение точных данных по тепловым эффектам окисления представляет собой сложную задачу. Методики, используемые для обычных веществ, для УДП не применимы. Традиционно для определения теплот окисления и энтальпий образования используется метод бомбовой калориметрии [13]. Использование навесок УДП $> (0,5-1,0) \cdot 10^{-4}$ г приводит к сгоранию или плавлению тигля, к сгоранию держателя и даже к прогоранию стенки камеры. При этом расчет теплового эффекта для анализируемого образца практически невозможен. Измерение теплового эффекта возможно при условии отсутствия взаимодействия продуктов сгорания с элементами бомбы и при наличии значительного количества измерений. Эта методика требует высокой точности, что может быть достигнуто увеличением числа измерений. Контроль состава продуктов сгорания в образцах с помощью бомбовой калориметрии затруднителен, т. к. тепловой эффект реакции окисления высок и составляет 838,5 кДж/моль алюминия, а величина избыточной энергии $\sim 40-60$ кДж/моль, т. е. $\sim 5-7$ % от теплоты, выделившейся при окислении.

Другим методом, часто используемым в практике калориметрии, является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). В этом

методе [11] образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока dH/dt (мДж/с) от температуры. По внешнему виду кривая ДСК очень похожа на кривую ДТА, за исключением принятых единиц измерения по оси ординат.

Площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии:

$$S_{\text{пика}} = K \cdot \Delta H \cdot m, \quad (4.12)$$

причем K в данном случае не зависит от температуры. Трудность в определении величины избыточной энергии с помощью ДСК связана с отсутствием контроля возможного взаимодействия УДП с примесями химически активных газов: при нагревании УДП являются прекрасными газопоглотителями даже при парциальном давлении 10^{-6} . Проблемой также остается саморазогрев УДП как при спекании, так и при возможном окислении.

Третьим методом, широко применяемым для количественного определения теплот реакций, является ДТА. Теплота реакции пропорциональна количеству реагирующего вещества, и поэтому с помощью ДТА можно количественно оценить массу присутствующего вещества [11], в т. ч. и содержание окисленного металла по количеству связанного кислорода (по кривой ТГ) и содержание остаточного металла по пику плавления (по кривой ДТА). Зависимость, связывающая теплоту реакции и массу реагирующего образца, имеет следующий вид:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A, \quad (4.13)$$

где ΔH – теплота превращения или реакции; m – масса реагирующего образца; K – калибровочный коэффициент; A – площадь пика под кривой.

При проведении экспериментов по определению абсолютных значений тепловых эффектов необходимо по известному тепловому эффекту рассчитать калибровочный коэффициент K , что требует учета достаточно большого числа факторов. К тому же, на величину K сильное влияние оказывают кинетические факторы: скорость тепловыделения, наличие газообразных продуктов или, наоборот, сильное поглощение, саморазогрев и др. Все это снижает точность измерений тепловых эффектов. Поэтому для относительной (сравнительной) оценки тепловых эффектов в работе использован приведенный тепловой эффект: отношение площади пика под кривой ДТА (S в мм) к увеличению массы анализируемого образца (Δm в мг):

$$\Delta H_{\text{отн}} = S_{\text{ДТА}} / \Delta m_{\text{ТГ}}. \quad (4.14)$$

4.8. Вольтамперометрия и полярография

Вольтамперометрия (ВА) включает группу электроаналитических методов, основанных на изучении поляризационных, или вольтамперных, кривых, полученных в электроаналитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. В качестве индикаторных электродов в ВА используют стационарные электроды (с постоянной площадью), в полярографии – нестационарные электроды (с изменяющейся площадью). Метод анализа с использованием ртутно-капающего электрода (РКЭ) в качестве индикаторного электрода назван полярографией. Он предложен в 1922 г. чешским электрохимиком Ярославом Гейровским, получившим за его разработку Нобелевскую премию в 1959 г.

В вольтамперометрических методах контролируется величина тока как функция потенциала, времени и массопереноса ($I_p = f(E, t,)$). Полученная зависимость имеет форму волны (полярограмма) в случае полярографии (рис. 4.3, А) или пика в ВА (рис. 4.3, Б). Эта зависимость позволяет одновременно получать качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса. Максимальный ток (высота) пропорционален концентрации аналита, потенциал (полуволны) пика характеризует его природу, а ширина – меру селективности. Например, в 1 моль/л раствора KCl $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) = -0,44 \text{ В}$, в 1,1 моль/л раствора NaOH $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) = -0,76 \text{ В}$.

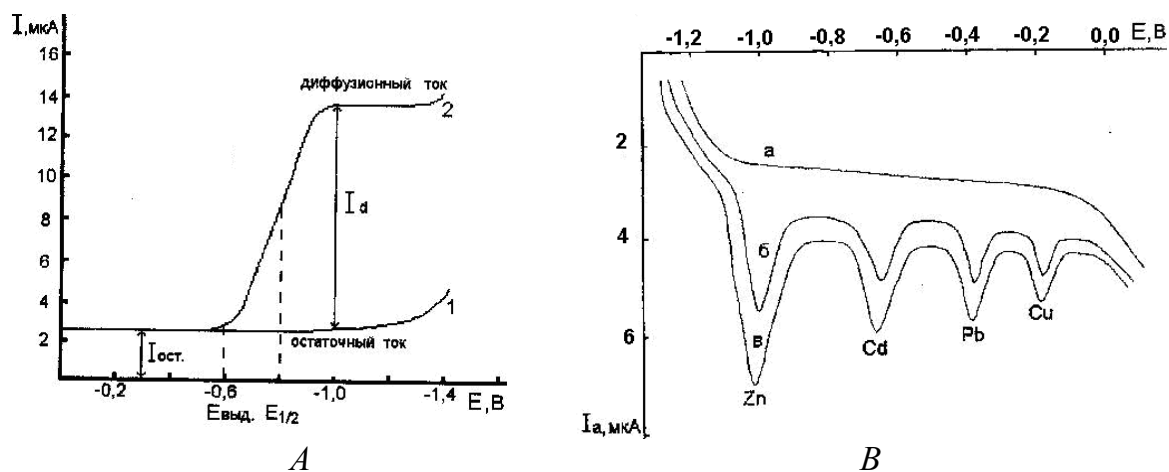


Рис. 4.3. А – Полярограмма 0,1 М раствора KCl (1) и раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-3} \text{ М Cd}^{2+}$ (2);

В – Вольтамперограммы раствора 0,1 М раствора KCl (а), раствора, содержащего Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} неизвестной концентрации (б), и добавки их стандартных растворов (в).

Условия: $E_s = -1,2 \text{ В}$, $\tau_s = 3 \text{ мин}$

Аппаратура для методов ВА достаточно проста и содержит источник поляризуемого напряжения (ИПН), измеритель тока (ИТ) и электрохимическую ячейку или датчик (Д) (рис. 4.4). Фиксируемыми параметрами являются E и I .

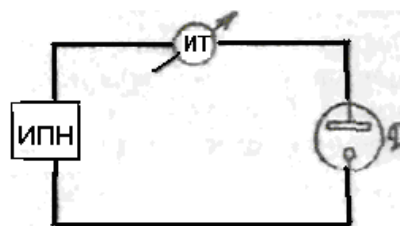


Рис. 4.4. Схема полярграфической установки

Такие приборы называются полярографами, или вольтамперметрическими анализаторами. В простейшем случае электрохимическая ячейка представляет собой кварцевый стаканчик с электролитом и погруженными в него электродами: индикаторным и электродом сравнения. Полярграфическая ячейка и ячейка, используемая в методе ВА, представлены на рис. 4.5, а и б соответственно.

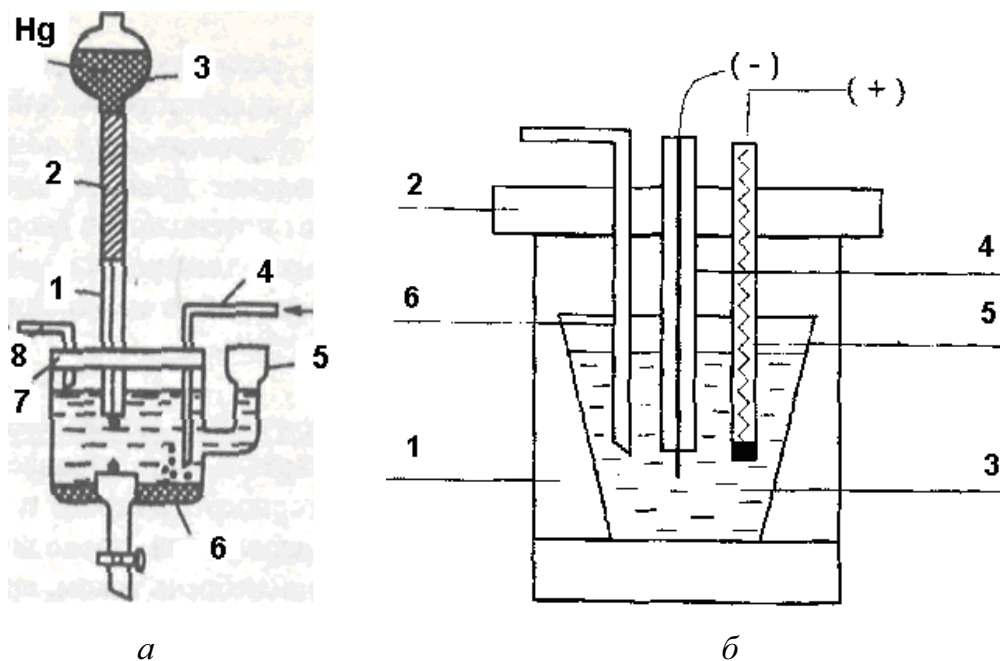


Рис. 4.5. Схема электрохимической ячейки в полярографии (а), в ВА (б):
 а: 1 – стеклянный капилляр; 2 – полиэтиленовый шланг; 3 – груша с металлической ртутью; 4 – стеклянная трубочка с оттянутым концом для ввода азота; 5 – воронка для смены раствора; 6 – донная ртуть (анод); 7 – полиэтиленовая крышка с отверстиями; 8 – короткая стеклянная трубочка для вывода азота;
 б: 1 – корпус ячейки; 2 – съемная крышка с отверстиями; 3 – вставной кварцевый стаканчик с фоновым электролитом, содержащим пробу с определяемыми элементами; 4 – индикаторный электрод; 5 – электрод сравнения; 6 – трубка для ввода в фоновый электролит инертного газа

В полярграфической ячейке в качестве индикаторного электрода используется РКЭ. Ртуть в РКЭ вытекает под действием силы тяжести

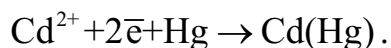
из очень тонкого капилляра, при этом обеспечивается непрерывный поток идентичных капель с максимальным диаметром 0,5–1,0 мм; время жизни капли составляет 2–6 с. РКЭ служит катодом, а анодом – электрод сравнения.

В ячейке для вольтамперметрических измерений в качестве индикаторного электрода используют стационарный электрод, который предназначен для концентрирования определяемого вещества. К стационарным электродам относятся ртутно-пленочный электрод (пленка ртути, осажденная на серебряной проволочке), платиновый электрод и токопроводящие углеродные материалы: графитовый электрод, стеклографитовый, ртутно-графитовый (тонкая капля ртути на графитовой подложке), угольно-пастовые, металлические электроды и др. В качестве электродов сравнения в ВА применяют насыщенный каломельный, хлорид-серебряный электроды.

Сущность полярографического метода

В полярографии осуществляют регистрацию тока как функции линейно-меняющегося потенциала, наложенного на электрохимическую ячейку специальной конструкции.

На рис. 4.3, а представлены две полярограммы. Нижняя кривая (1) – полярограмма 0,1 М раствора KCl (фона) – характеризуется остаточным током; верхняя кривая (2) – полярограмма того же раствора, но в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида кадмия (деполяризатора). Резкий подъем на вольтамперной кривой называется полярографической волной, возникает он в результате реакции



Полярографическая волна характеризуется предельным током, величина которого ограничена диффузионным током.

Потенциал, при котором на полярограмме электроактивного вещества (Cd^{2+}) наблюдается возрастание тока по сравнению с кривой остаточного тока, называется потенциалом выделения ($E_{\text{выд}}$).

В основе полярографического анализа лежит уравнение Ильковича

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_M, \quad (4.15)$$

где I_d – диффузионный ток; n – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра; C_M – концентрации реагирующего вещества (деполяризатора); t – время образования капли (период капания); произведение $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ называется характеристикой капилляра.

В упрощенном варианте уравнение (4.15) можно представить в виде:

$$I_d = K \cdot C. \quad (4.16)$$

Эта зависимость является основой количественного полярографического анализа с использованием метода градуировочного графика, метода стандартных растворов и метода добавок.

Градуировочный график строят по данным полярографирования нескольких стандартных растворов. На оси ординат откладывают величину диффузионного тока (высота волны), а по оси абсцисс – концентрацию анализируемого вещества. Градуировочный график должен представлять прямую линию, проходящую через начало координат. Метод дает точные результаты при строгой идентичности условий полярографирования стандартных растворов и неизвестной пробы.

В методе стандартных растворов в строго одинаковых условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов и по уравнению рассчитывают неизвестную концентрацию C_x :

$$C_x = C_{cm} \cdot \frac{h_x}{h_{cm}}, \quad (4.17)$$

где C_{cm} – концентрация стандартного раствора; h_x , h_{cm} – высоты волн анализируемого и стандартного растворов.

Широко используется в полярографии метод добавок. Сначала регистрируется полярограмма исследуемого раствора, затем к раствору добавляется известное количество стандартного раствора C_{cm} , и снова регистрируется полярограмма. Концентрация исследуемого раствора C_x находится по уравнению

$$C_x = C_{cm} \cdot \frac{h_x}{h_{x+cm} - h_x}, \quad (4.18)$$

где h – высота волны исследуемого раствора; h_{x+cm} – высота волны исследуемого раствора с добавкой стандартного вещества.

Методы классической полярографии нашли широкое применение при анализе разнообразных природных и технических объектов на содержание неорганических, органических веществ в форме ионов, комплексов, молекул в растворах и расплавах, а также для исследования механизма и кинетики электродных процессов, состава и строения органических и комплексных соединений, их свойств, для изучения равновесий и адсорбции [14]. Однако для классической полярографии характерны следующие недостатки:

- невысокая чувствительность (до 1 мг/л);
- использование больших количеств токсичной ртути;
- сложность автоматизации анализа.

Если определяемый компонент находится в концентрации, недостаточной для фиксации сигнала в полярографии, то для увеличения его

чувствительности проводят предварительное концентрирование определяемого элемента из большого объема раствора в малом объеме электрода. Этот метод называется инверсионной вольтамперометрией (ИВА).

Сущность метода ИВА

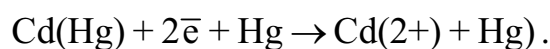
Метод ИВА состоит из двух стадий:

- 1) концентрирование вещества (элемента) из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме или на поверхности электрода при перемешивании раствора и постоянном потенциале, соответствующем предельному току (E_0);
- 2) электрохимическое растворение концентрата и фиксирование изменений какой-либо характеристики электрода: тока, потенциала или количества протекшего электричества. Например, определение следов кадмия $Cd < 0,01$ мг/дм³ на стационарном ртутном электроде методом ИВА проводят по стадиям следующим образом:

- электролиз при постоянном потенциале $-1,2$ В с образованием амальгамы



- электрохимическое растворение концентрата и фиксирование протекающего тока. Анодное растворение концентрата при линейном изменении потенциала со скоростью W : $E = E_0 + Wt$:



Влияние различных факторов на величину анодного пика для ртутного сферического электрода рассматривает параметрическая теория А.Г. Стромберга.

В основе этой теории лежит уравнение, отражающее связь анодного пика с концентрацией вещества в растворе:

$$I = K_a \cdot \frac{S}{v} \cdot V \cdot C_0 \cdot (1 - e^{-B}); \quad (4.19)$$

$$B = \frac{K_0}{nF} \cdot S \cdot \frac{\tau}{V}, \quad (4.20)$$

где I – величина анодного тока, А; C_0 – концентрация ионов определяемого элемента в растворе, моль/л; S – поверхность ртутного электрода, см²; V , v – объемы раствора и ртутной капли, соответственно, см³; K_0 , K_a – коэффициенты электролиза и анодного пика; τ – время электролиза, с; n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл·моль⁻¹·экв⁻¹).

Как следует из уравнений (4.19) и (4.20), высота пика пропорциональна концентрации ионов в растворе C_0 , времени электролиза и зави-

сит от величины K_3 , K_a , соотношения объема и объема ртутной капли. Коэффициент электролиза K_3 является функцией следующих параметров:

$$K_3 = f(n, D, E_3, w), \quad (4.21)$$

где w – скорость конвективного перемешивания раствора на границе с поверхностью электрода; D – коэффициент диффузии иона в растворе.

Величина K_3 возрастает с увеличением скорости перемешивания раствора до определенного предела.

Максимальный ток пропорционален концентрации определяемого элемента, который находят по методу градуировочного графика, или методу добавок.

В последние годы развиты многочисленные модификации полярографического метода анализа, например, дифференциальная импульсная ВА, переменноточковая, квадратно-волновая ВА, разностная ИВА и др.

Современная ВА – один из широко используемых высокочувствительных экспрессных методов определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биологических, медицинских, фармацевтических, пищевых и других объектов. Этот метод обладает рядом преимуществ: возможностью определения значительного числа химических элементов и многих органических веществ; низкими пределами обнаружения, достигающими для некоторых элементов (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических веществ уровня 10^{-9} – 10^{-10} моль/л; высокой селективностью; возможностью одновременного определения нескольких веществ; хорошими метрологическими характеристиками методик; относительной простотой и дешевизной оборудования и возможностью их автоматизации (появление компьютеризированных вольтамперометрических анализаторов).

4.9. Потенциометрия

Потенциометрия представляет собой метод определения концентраций веществ, а также различных физико-химических величин, основанный на измерении потенциалов электродов. Измерение электродных потенциалов и нахождение зависимости между ними и концентрацией (активностью) определяемых компонентов позволяет установить не только концентрацию (активность) ионов, но и ряд других характеристик: константы диссоциации слабых электролитов и константы устойчивости комплексных соединений; произведение растворимости малорастворимых осадков; стандартные и формальные электродные потенциалы; окислительно-восстановительные потенциалы; стехиометрические коэффициенты в химических реакциях; число электронов, участвующих в потенциалопределяющей стадии, и т. д. По величине потен-

циала индикаторного электрода можно оценить также глубину протекания и направление окислительно-восстановительных реакций между реагирующими веществами [15].

Потенциометрический метод основан на измерении разности равновесных потенциалов практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения, погруженными в анализируемый раствор, в гальванической цепи типа:

электрод сравнения || исследуемый раствор | индикаторный электрод.

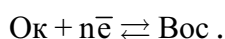
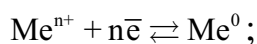
Например:



Измеряемое напряжение равно

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{сп}}. \quad (4.22)$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе: индикаторный электрод – раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:



При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела «электрод – раствор», называются потенциалопределяющими, а ионы Ок, Вос – потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}, \quad (4.23)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В.

Известны два основных типа индикаторных электродов для потенциометрических измерений: 1) металлические электроды; 2) мембранные электроды.

Металлические электроды – электроды из металлов, дающих обратимые полуреакции; их потенциалы воспроизводимо и предсказуемо отражают активность их ионов в растворе (например, серебро, медь, ртуть, свинец и кадмий). Чаще всего используют электроды первого рода и электроды второго рода.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла: серебро, опущенное в раствор нитрата серебра; медь,

погруженная в раствор сульфата меди. Потенциал электрода первого рода зависит от концентрации вещества, непосредственно участвующего в электродной реакции переноса электронов:



Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и в труднорастворимом соединении:



В мембранных электродах происходит обмен не электронов, а заряженных частиц (ионов) между раствором и мембраной электрода. Мембрана разделяет два раствора – внутренний и внешний, находящиеся в контакте с поверхностями мембраны. Через мембрану возможно перемещение ионов только определенного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна. После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона, проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности. В связи с тем, что ионы несут заряд, в мембране возникает потенциал, препятствующий дальнейшему перемещению ионов. Чтобы измерить мембранный потенциал, необходимо обеспечить контакт с внутренним раствором (используют вспомогательный электрод) и с внешним раствором (применяют электрод сравнения). Широко известным примером мембранного электрода является стеклянный электрод для измерения рН растворов.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (прямая потенциометрия), так и для определения точки эквивалентности при титровании (потенциометрическое титрование), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от количества добавленного титранта (раствора с точно известной концентрацией).

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста (4.23).

Предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, калибруют электрод, т. е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веще-

ством. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, т. к. в этой области концентрация раствора изменяется с наибольшей скоростью. При этом получают S-образную кривую. Из этой кривой находят эквивалентную точку и рассчитывают концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов:

$$(C_n \cdot V)_1 = (C_n \cdot V)_2. \quad (4.26)$$

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций: кислотно-основные, комплексобразования, осаждения, окислительно-восстановительные реакции.

Большое практическое значение имеют потенциометрические методы определения рН раствора со стеклянными и другими электродами, а также прямые определения концентрации (активности) ионов, Cu^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , S^{2-} , NO_3^- и др., в объектах окружающей среды. Кальциевый ионоселективный электрод находит практическое применение в медико-биологических исследованиях.

Основными достоинствами потенциометрического метода являются его высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить титрование в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы. Необходимо отметить также возможность определения этим методом нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения, титрование в мутных и окрашенных средах. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют найти, например, содержание компонентов, которые в водном растворе не титруются, провести анализ веществ нерастворимых или разлагающихся в воде. Немаловажным достоинством потенциометрии является также возможность автоматизировать процесс титрования. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях при титровании делать большое число отсчетов [16].

Вопросы и задания к главе 4

1. Перечислите виды оптической спектроскопии и кратко их охарактеризуйте.
2. С чем связана природа поглощения излучения в ИК-диапазоне? Спектры комбинационного рассеяния.
3. Назовите возможности ИК-спектроскопии в диагностике порошков.

4. Какова сущность оптической спектроскопии в УФ и видимой областях спектра?
5. Опишите метод записи спектров излучения в эмиссионной спектроскопии.
6. В чем состоит сущность НАА веществ?
7. Раскройте возможности масс-спектрометрического анализа газообразных и твердых веществ.
8. Перечислите виды термического анализа и их возможности.
9. Представьте расчеты четырех параметров химической активности порошков по данным ДТА.
10. Опишите методы полярографического анализа и ВА в приложении к порошкам.
11. Раскройте применение потенциометрии для анализа состояния и состава порошков.
12. Каков минимальный перечень методов исследования порошков?

Список литературы к главе 4

1. Ландсберг Г.С. Оптика. – 5-е изд. – М., 1976. – 926 с.
2. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / пер. с англ. – М.: 1970. – 326 с.
3. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М., 1962. – 892 с.
4. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия / пер. с англ. – М.: 1982. – 746 с.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. – М., 1987. – 217 с.
6. Кузяков Ю.Я., Семенов К.А., Зоров И.Б. Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
7. Физико-химические методы исследования почв / под ред. Н.Г. Зырина, Н.С. Орлова. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – С. 208–273.
8. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1965. – 324 с.
9. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – 494 с.
10. Варлачев В.А., Колпаков Г.Н. и др. Лабораторный практикум на реакторе ИРТ-Т. Часть 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 88 с.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 218 с.
12. Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2006. – 16 с.
13. Новоженев В.А. Калориметрические методы исследования неорганических веществ. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1994. – 96 с.
14. Захарова Э.А., Пикула Н.П., Мордвинова Н.М. Инверсионная вольтамперометрия: конспект лекций. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – 56 с.

15. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
16. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 327 с.
17. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электроанализа. – М., 2003. – 593 с.
18. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.

Глава 5

ОРИГИНАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

5.1. Термоактивационная спектроскопия нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})$ и $\text{AlN}(\text{Al})$

Неравновесные условия получения новых материалов приводят к неравновесности их структуры. Исследование природы неравновесного состояния часто проводится различными методами калориметрии. Тем не менее, калориметрия позволяет измерять теплоту (тепловой поток), что трудно связать со структурными изменениями, не используя другие методы анализа. Вместе с тем, целый ряд релаксационных процессов сопровождается не только выделением теплоты, но и эмиссией радиочастотных электромагнитных сигналов [1–4]. Наблюдение формы, а также амплитудного и частотного спектров сигналов дает возможность изучить энергетику и динамику сложных электродиффузионных процессов, сопровождающих термостимулированную релаксацию сверхравновесной части свободной энергии, запасенной в материале [3]. По интенсивности эмиссии можно оценить степень неравновесности состояния материалов [4].

В работе [5] были изучены НП $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})$ и $\text{AlN}(\text{Al})$, полученные с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде кислорода или азота соответственно. По данным электронной микроскопии частицы порошков имели сферическую форму и представляли собой структуры с металлическим ядром, покрытым оксидной или нитридной оболочкой. Среднечисловой диаметр частиц составлял 10^2 – 10^3 нм.

Содержание металлического алюминия определялось методом химического анализа и составляло в $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})$ ~ 10 % (массовая доля), а в $\text{AlN}(\text{Al})$ ~ 40 %. Технология получения обеспечивает среднюю скорость охлаждения до 10^7 – 10^8 К/с, что может способствовать образованию в данных порошках таких форм неравновесности, как метастабильные структуры [6]. Исходные образцы в виде дисков получали путем прессования порошков под давлением $5 \cdot 10^7$ Па. В качестве методов исследования были выбраны следующие:

- регистрация термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии и акустической эмиссии из образцов в области 20–700 °С;

- запись температурной зависимости удельного объемного сопротивления $\rho_v(T)$ (20–1500 °С);
- метод ДТА и ТГ (20–900 °С).

Первый метод был основным, остальные – вспомогательными, дающими картину изменения физико-химического состояния образца в процессе нагрева.

Метод регистрации термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии и акустической эмиссии является оригинальной разработкой Томского политехнического университета. Основу экспериментальной установки составляет вакуумная измерительная ячейка, позволяющая одновременно с нагревом образца фиксировать электромагнитный и акустический сигналы за счет тепловой развязки и охлаждения пьезодатчика, находящегося внутри ячейки. Для регистрации радиочастотных электромагнитных импульсов (РЭМИ) в диапазоне частот 50 Гц – 20 МГц используется комплекс аппаратуры, включающий многоканальный эмиттерный повторитель, блок питания, регистрирующие приборы и систему помехозащиты на основе разделительного трансформатора и режекторных фильтров. Нагревание образцов проводилось в вакууме не более 10^{-2} Па со скоростью 10 К/мин. При этом осуществляется контроль давления в вакуумной ячейке.

Запись температурной зависимости удельного объемного сопротивления проводилась в вакууме 1,0–0,1 Па точечным способом: отсчет брался через минуту после прогрева образца при заданной температуре.

ДТА проводился на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) по стандартной методике: скорость нагрева 10 К/мин, навеска $1 \cdot 10^{-4}$ кг. При этом одновременно регистрировались кривые ДТА и ТГ в среде азота (10^5 Па).

Регистрация РЭМИ и акустических импульсов (АИ) проводилась для образца AlN(Al) в четырех циклах «нагрев – охлаждение», а для образцов Al₂O₃(Al) – только при первом нагревании. Чувствительность регистрирующей аппаратуры по амплитуде составляла ~ 1,5 мВ для РЭМИ и ~ 40 дБ для АИ, что позволяло существенно уменьшить влияние естественного фона.

Результаты экспериментов представлены на рис. 5.1–5.3.

Прежде всего, следует отметить, что наиболее интенсивные пики РЭМИ наблюдались в узких температурных интервалах, соответствующих определенным изменениям физико-химического состояния исследуемых образцов. В системе AlN(Al) при первом нагреве наиболее сильный пик РЭМИ (рис. 5.1) фиксировался при 680–690 °С, сразу после плавления Al (660 °С), закапсулированного в нитридной оболочке, средняя толщина которой ~ 10 нм. Кроме того, плавление Al совпало с началом резкого паде-

ния удельного сопротивления ρ_v (почти на порядок), которое завершилось пиком РЭМИ (680–690 °С). Вблизи этой области регистрировался также один из пиков АИ, связанный, по-видимому, с релаксацией внутренних напряжений, вызванной плавлением алюминия. Одним из путей такой релаксации при плавлении алюминия может быть растрескивание нитридной оболочки в частицах порошка и просачивание расплавленного алюминия в межчастичные промежутки. Это, в свою очередь, приведет к возникновению электропроводящих контактов между частицами в объеме образца и, следовательно, к понижению удельного сопротивления ρ_v , что и наблюдалось в эксперименте (рис. 5.1).

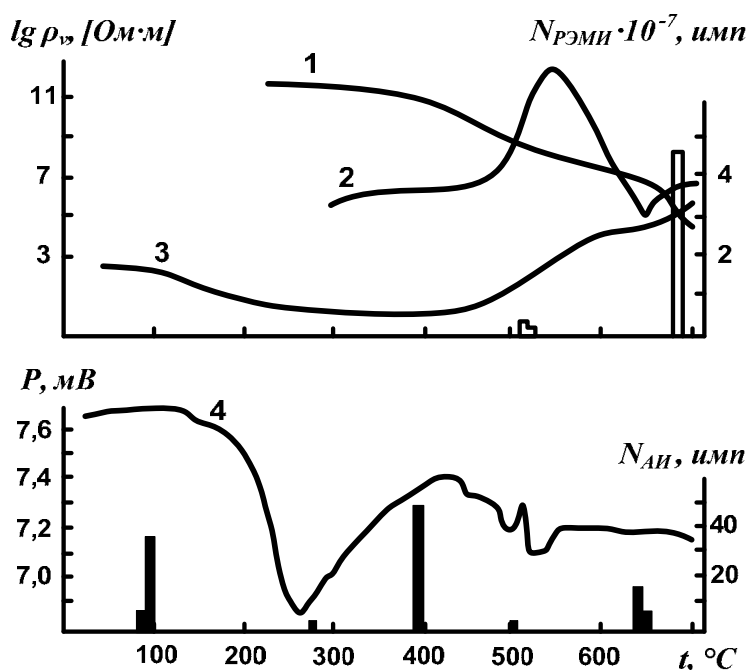


Рис. 5.1. Температурная зависимость интенсивности РЭМИ ($N_{РЭМИ}$) и АИ ($N_{АИ}$), объемного сопротивления (ρ_v) – 1, удельного давления в вакуумной ячейке (P) – 4 для образца $AlN(Al)$ при первом нагревании; кривая ДТА – 2; кривая ТГ – 3

В системе $Al_2O_3(Al)$ максимальный пик РЭМИ (рис. 5.2) предшествует резкому возрастанию ρ_v также почти на порядок (600–630 °С). В этом температурном интервале фиксировался относительно интенсивный пик АИ, что указывает на процессы активной механической релаксации внутренних напряжений. Эти процессы могут быть следствием, прежде всего, структурного изменения состояния материала, а именно фазовых переходов. Резкое изменение сопротивления в этом же интервале также можно связать с фазовыми переходами. Плавление алюминия в системе $Al_2O_3(Al)$ не вызывало особенностей ρ_v , но фиксировалось на кривых ДТА в обеих системах.

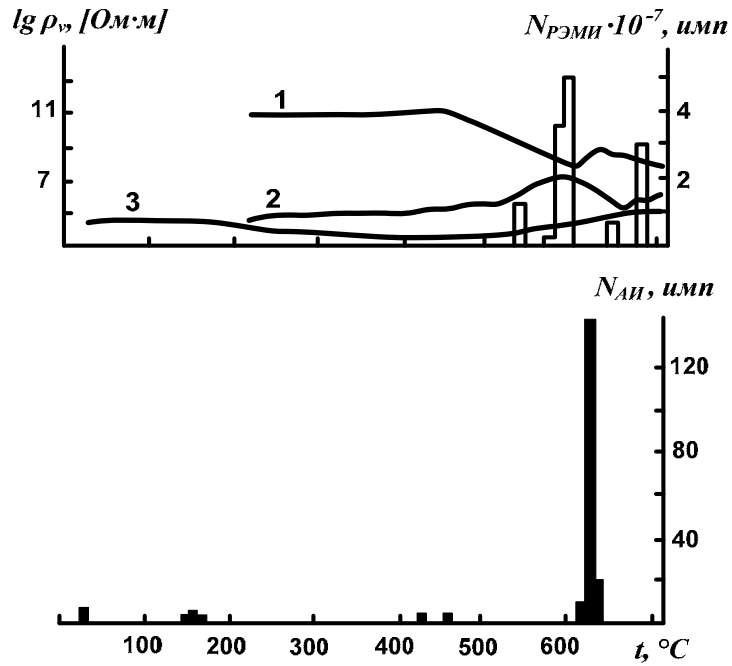


Рис. 5.2. Температурные зависимости интенсивности РЭМИ ($N_{РЭМИ}$) и АИ ($N_{АИ}$), удельного объемного сопротивления (ρ_v) для образца $Al_2O_3(Al)$ при первом нагревании – 1; кривая ДТА – 2; кривая ТГ – 3

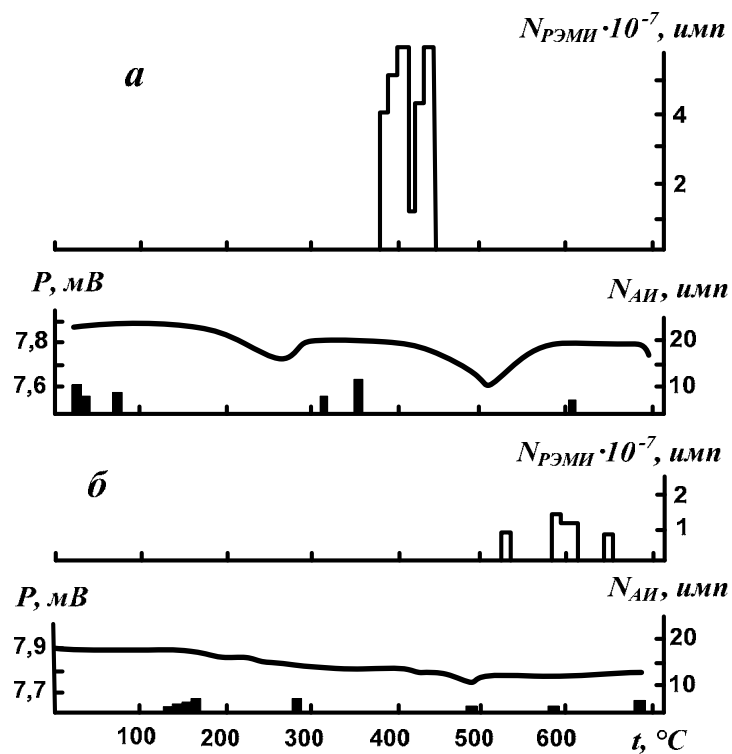


Рис. 5.3. Температурные зависимости интенсивности РЭМИ ($N_{РЭМИ}$) и АИ ($N_{АИ}$), давления в вакуумной ячейке (P) для образца $AlN(Al)$ при втором нагревании – а; при третьем нагревании – б

Особый интерес представляли последующие циклы «нагревание – охлаждение» для нитридной системы: при повторном цикле генерация РЭМИ усиливалась по сравнению с первым циклом (рис. 5.3). Этот момент усиления РЭМИ, с нашей точки зрения, можно объяснить тем, что после первого нагревания устанавливаются электропроводящие контакты между частицами в объеме образца, а это облегчает, прежде всего, электродиффузионные процессы, являющиеся одним из источников термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии. При третьем цикле «нагрев – охлаждение» интенсивность РЭМИ падала на порядок, а при четвертом уменьшалась еще на несколько порядков. В отличие от эмиссии РЭМИ интенсивность АИ монотонно убывала с каждым последующим циклом, что свидетельствует о затухании релаксационных процессов.

В заключение следует отметить, что несовпадение пиков РЭМИ и АИ указывает на различие механизмов их генерации. По нашему мнению, за генерацию РЭМИ ответственны электродиффузионные процессы по накоплению и рекомбинации объемных зарядов, связанные с неравновесным распределением этих зарядов в объеме исходного образца; за генерацию АИ ответственны механические процессы релаксации внутренних напряжений, как технологических, так и внесенных на стадии изготовления образца.

5.2. Параметры активности

Одной из проблем практики использования алюминия как горючего является определение активности порошков алюминия. При получении, хранении, транспортировке и переработке порошков алюминия желательна их пониженная активность, а в процессах окисления необходима высокая скорость.

Под активностью (активным алюминием) традиционно понимается содержание металлического алюминия в порошке [7], что не вызывает проблем в случае грубодисперсных порошков. При таком подходе к определению активности трудно объяснить различное поведение НП при окислении. Как известно, такие порошки при равном содержании в них алюминия в зависимости от формы, размеров и функции распределения частиц имеют различные скорости окисления, степени окисленности и т. д. С увеличением дисперсности порошков в них, как правило, снижается содержание металла, но может увеличиваться скорость окисления. Существенными проблемами при использовании грубодисперсных порошков, особенно для высокометаллизированных составов, являются агломерация, недогорание и двухфазные потери [8]. Повышение активности грубодисперсных порошков возможно сплавлением их с редкоземельными элементами, легированием поверхности частиц туго-

плавкими металлами, введением в порошки катализаторов окисления. Все эти методы имеют общий недостаток: вводимые дополнительные компоненты являются энергетическим балластом, снижающим теплоту сгорания горючего. Другим способом повышения реакционной способности порошков алюминия за счет увеличения площади их поверхности является использование пудр (частицы-чешуйки). Однако плоские частицы пудр ухудшают физико-механические характеристики топливных композиций и увеличивают пожаро- и взрывоопасность при переработке последних. В связи с этим актуальной проблемой является использование новых видов сферических алюминиевых порошков, сочетающих в себе высокую активность при относительно высоком содержании металла.

Для экспресс-определения активности порошков предлагается использовать следующие параметры: температуру начала окисления ($t_{н.о}$, °С), максимальную скорость окисления ($V_{ок}$, мг/с), степень превращения (степень окисленности) алюминия в определенном температурном интервале (α , %), приведенный тепловой эффект – отношение площади пика под кривой ДТА к приросту массы (S/m , отн. ед.). Такие параметры для оценки активности порошков могут быть получены при обработке результатов неизотермического окисления в условиях программируемого нагрева (окислитель – воздух).

Сопоставимость результатов дериватографического анализа порошков обеспечивается одинаковыми условиями эксперимента. Стандартная масса исследуемых образцов УДПА ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ г), скорость нагрева (~ 10 °град/мин) и другие параметры ранее были обоснованы многочисленными экспериментами [9].

В табл. 5.1 представлены характеристики различных порошков: промышленные порошки алюминия (образцы 1 и 2); пудра РУ 87 фирмы «Pechiney» (образец 3); УДПА-ИК, полученный методом испарения-конденсации в аргоне (образец 4); порошки УДПА, полученные с помощью ЭВП: порошок А1ех фирмы «Argonide Corp» (образец 5), УДПА-1 и УДПА-4 (порошки получены на опытно-промышленном участке НИИ ВН ТПУ) (образцы 6, 7). Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) исследуемых образцов определяли по методу БЭТ (методу низкотемпературной адсорбции азота). Содержание металла измеряли волюмометрическим способом – по объему водорода, выделившегося при взаимодействии порошков с 5%-м раствором NaOH, а температуру начала окисления – по кривой изменения массы ТГ ДТА по методу Пилюяна [10].

Из данных табл. 5.1 следует, что с увеличением $S_{уд}$ (уменьшением среднеповерхностного диаметра частиц) порошков в них снижается содержание металла. При этом происходит снижение насыпной плотности. Температура начала интенсивного окисления для образцов 1 и 2

значительно превышала температуру плавления алюминия (660 °С) (табл. 5.2). Для остальных образцов $t_{н.о}$ ниже точки плавления алюминия (наиболее значительно для образца 7 – на 120 °С ниже). Степень окисленности металла до плавления для образцов 1 и 2 не превышала 3 %, а для образца 3 не превышала 10 %. Для УДПА (образцы 4–7) степень превращения алюминия в оксиды до температуры плавления составляла > 20 % (максимально для образца 7, 0–50,1 %).

Таблица 5.1

*Характеристики НП алюминия, полученных с помощью ЭВП**

№ п/п	Образец	Насыпная плотность (ρ), г/см ³	Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), м ² /г	Среднеповерхностный диаметр частиц (\bar{a}_s), мкм	Содержание металлического алюминия, % мас.
1	A1 30	0,12	10,8 ± 0,30	0,21	88,0 ± 1,4
2	A1 28	0,11	9,9 ± 0,30	0,22	87,9 ± 0,3
3	A1 26	0,12	9,9 ± 0,90	0,22	88,1 ± 1,1
4	A1 24	0,14	9,3 ± 0,30	0,24	88,5 ± 0,9
5	A1 22	0,10	8,8 ± 0,25	0,25	90,9 ± 0,8
6	A1 20	0,08	6,7 ± 0,20	0,33	90,0 ± 0,6
7	A1 18	0,14	7,7 ± 0,25	0,29	91,0 ± 0,7

* Примечание: цифра в обозначении, например, 30 в A1 30 означает напряжение, подаваемое на проводник для его взрыва; длина взрываемого проводника диаметром 0,35 мм составляла 80 мм.

Таблица 5.2

Параметры активности электровзрывных НП алюминия

№ п/п	Температура начала окисления ($t_{н.о}$), °С	Прирост веса по ТГ до 660 °С, Δm , % мас.	Максимальная скорость окисления ($V_{ок}$), мг/с	Приведенный тепловой эффект окисления ($S/\Delta m$), отн. ед.
1	540	27,4	0,025	3,9
2	530	28,6	0,025	5,5
3	550	26,5	0,031	3,7
4	540	35,4	0,054	2,9
5	550	39,1	0,034	3,3
6	540	31,3	0,052	3,1
7	550	28,3	0,040	2,9

Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца 4. Образцы 1, 2 и 6, 7 имели сравнимые скорости окисления, в то время как

образцы 1 и 2 начинали окисляться при 920 и 970 °С соответственно, а образцы 6 и 7 почти на 400 °С ниже, чем образцы 1 и 2. Приведенный тепловой эффект ($S/\Delta m$) определялся путем деления площади пика тепловыделения (в мг) (кривая ДТА) на соответствующее увеличение массы образца (в мг) (кривая ТГ). Параметр $S/\Delta m$ максимален для образца 7 и более чем в 4 раза превышает таковой для образца 1.

Таким образом, различные по характеристикам и свойствам порошки алюминия могут быть оценены на предмет их активности по четырем параметрам: температура начала окисления, максимальная скорость окисления, степень превращения, приведенный тепловой эффект.

5.3. Экспрессная методика определения металлического алюминия в нитридсодержащих керамических материалах и исходных порошках

Определение содержания металлического алюминия в НП и продуктах горения НП алюминия можно осуществлять несколькими способами. Наиболее экспрессным из них является волюмометрический анализ. Суть метода заключается в растворении алюминия в растворах соляной кислоты либо гидроксида натрия и определении объема выделившегося водорода [11]. Схема установки для определения выделившегося водорода приведена на рис. 5.4.

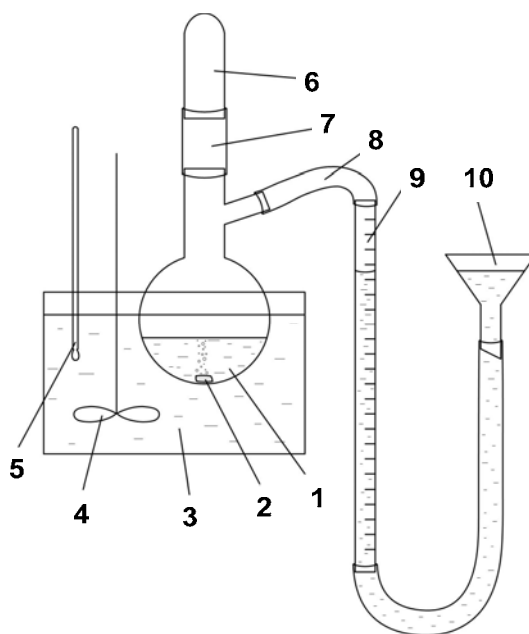
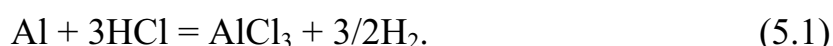


Рис. 5.4. Схема установки для определения объема выделившегося водорода: 1 – реакционный сосуд; 2 – анализируемый образец, помещенный в фильтровальную бумагу; 3 – термостат; 4 – мешалка; 5 – термометр; 6 – пробирка; 7, 8 – силиконовые трубки; 9 – мерная бюретка; 10 – воронка

Анализируемый образец (~ 0,1 г), помещается в фильтровальную бумагу (2) и опускается в реакционный сосуд (1), заполненный 4М HCl либо 2М NaOH. Реакционный сосуд при протекании реакции помещается в термостат (3) для отвода тепла. Температура контролируется с помощью термометра (5).

Для определения содержания металлического алюминия в продуктах горения НП алюминия используется раствор соляной кислоты, чтобы при взаимодействии нитрида алюминия с HCl происходило растворение выделяющегося аммиака.

В результате реакции (5.1) между Al и раствором соляной кислоты выделяется водород, вытесняющий раствор NaCl из бюретки (9):



После окончания процесса (объем выделяющегося газа перестает расти) необходимо произвести измерения объема выделившегося водорода по проградуированной бюретке (9). При расчете учитывается барометрическое давление и температура окружающей среды во время опыта.

Для расчета массы выделившегося водорода следует вычислить парциальное давление выделившегося газа:

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (5.2)$$

где $P_{\text{атм}}$ – атмосферное давление во время опыта, мм рт. ст.; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт. ст.

Объем водорода рассчитывают, используя уравнение Менделеева–Клапейрона

$$m = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T}, \quad (5.3)$$

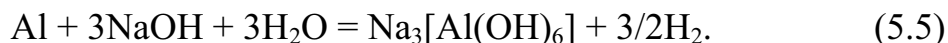
где M – молекулярная масса водорода ($M = 2$ г/моль); R – газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)).

Затем по массе выделившегося водорода определяют массу металлического алюминия в навеске образца в соответствии с законом эквивалентов (5.4):

$$m(\text{Al}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{Al}) \cdot m(\text{H}_2)}{M_{\text{э}}(\text{H}_2)}. \quad (5.4)$$

Поскольку HCl является летучим веществом, в связи с чем снижается точность результатов, в случае определения металлического алю-

миния в исходном НП алюминия для проведения анализа предпочтительнее использовать 2М раствор NaOH:



В этом случае расчет ведут аналогичным образом. Суммарная погрешность определения металлического алюминия в образцах не превышает $\pm 2 \%$.

5.4. Химический анализ содержания связанного азота (метод Кьельдаля)

Для анализа нитридсодержащих КМ в работе [12] был использован метод Кьельдаля. Этот метод является важным для оценки содержания нитридов в КМ [11]. Метод основан на гидролизе нитридов металлов и металлоидов водным раствором гидроксида натрия или калия, на отгонке образующего аммиака и поглощении его титрованным раствором соляной кислоты.

Стандартная методика проведения анализа заключалась в следующем. Навеску 0,10–0,15 г исследуемого образца количественно переносили в перегонную колбу. В приемник наливали 100 мл титрованного раствора соляной кислоты. Затем собирали установку, состоящую из перегонной колбы, электроплитки, приемника, обратного холодильника с аллонжем, опущенным в приемник. Через воронку с зажимом вливали в перегонную колбу 50 мл 40%-го раствора NaOH. Затем включали плитку и упаривали раствор до 1/3 объема. После упаривания тщательно ополаскивали холодильник и аллонж и сливали раствор в приемник. Остаток кислоты оттитровывали раствором щелочи с известной концентрацией.

Расчет количества связанного азота производили по формуле

$$N = \frac{(V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2) \cdot 0,14}{m}, \quad (5.6)$$

где N – содержание связанного азота, %; V_1 – объем кислоты, взятый для поглощения аммиака; f_1 – поправка к титру 0,1 Н раствора HCl; V_2 – объем щелочи, израсходованный на титрование остаточной кислоты; f_2 – поправка к титру 0,1 Н раствора KOH; m – масса навески исходного вещества, г.

Содержание связанного азота в образцах продуктов горения НП алюминия и бора затем пересчитывалось на содержание нитрида алюминия в образцах. Суммарная погрешность определения содержания связанного азота (в пересчете на AlN) в нитридсодержащих КМ не превышала $\pm 5 \%$.

5.5. Электрохимические свойства электровзрывных, энергонасыщенных порошков

Энергетический уровень вещества в метастабильном состоянии может быть количественно определен путем сравнения его электрохимического потенциала с потенциалом этого вещества в стабильном состоянии. Чем больше различие этих потенциалов, тем больше избыточная энергия вещества в метастабильном состоянии. Известно, что при уменьшении размеров частиц металлов наблюдается сдвиг их химического потенциала [13], а для полидисперсных систем, кроме того, характерно перераспределение заряда между частицами, имеющими различные значения μ . Для порошков никеля, кобальта, свинца и меди, полученных термическим разложением оксалатов и формиатов [14, 15], установлено значительное смещение стационарного электродного потенциала на 0,30–0,32 В в отрицательном направлении при переходе от частиц с размерами в несколько микрон к ультрадисперсному ($\leq 0,1$ мкм). Сложность в интерпретации и разделении процессов, протекающих при измерении стационарного электродного потенциала, затрудняет определение энергетического уровня вещества.

В данной работе приводятся результаты исследования электрохимических характеристик УДП меди и серебра, полученных методом ЭВП в среде аргона и водорода. Такие УДП характеризуются повышенной химической устойчивостью на воздухе [16], наличием запасенной энергии (ЗЭ) [17], и их нагревание сопровождается пороговыми явлениями. Среднеповерхностный размер частиц исследуемых УДП составлял 0,6–0,1 мкм при распределении частиц, близком к нормально-логарифмическому. В качестве основного метода исследования была выбрана ИВА, теория и практика которой разработана в монографиях [18, 19].

Используя ИВА с линейно меняющимся потенциалом, можно получить сведения не только о процессах окисления и восстановления, происходящих на поверхности раздела металл-раствор, но и о процессах в приповерхностных слоях твердой фазы [20].

Методика эксперимента. Электрохимические измерения проводили с использованием следующей схемы: индикаторный электрод с исследуемым металлом, электрод сравнения (насыщенный каломельный электрод) и вспомогательный электрод (хлорсеребряный электрод).

В качестве индикаторного электрода использовали графит, подготовленный в соответствии с рекомендациями, данными в работе [18]. Поверхность электрода сравнения по величине превышала площадь рабочего электрода в 25–30 раз. Исследования проводили на полярографе ОН-105 в интервале потенциалов от $-1,1$ до $+0,8$ В. Для проверки рабо-

тоспособности методики проводили анодное окисление исходных медной и серебряной проволочек, а также осажденных металлов при электролизе растворов их солей; в условиях эксперимента фиксировались поляризационные кривые с двумя максимумами тока: для меди при $+(0,2-0,3)$ В и $+(0,4-0,5)$ В (рис. 5.5).

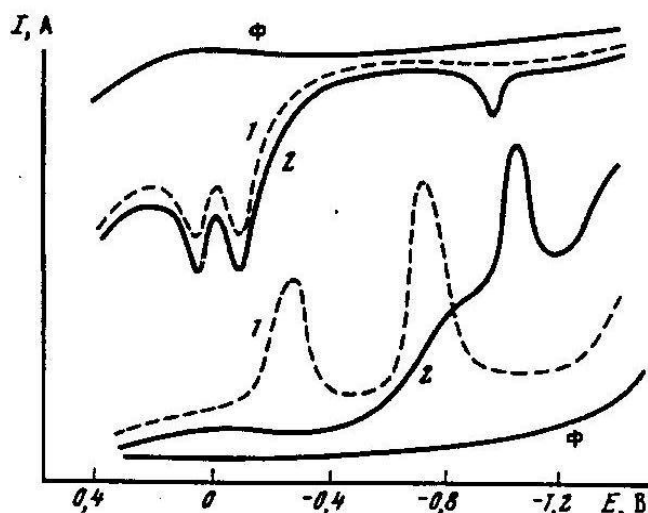


Рис. 5.5. Поляризационные анодные (вверху) и катодные (внизу) кривые обычной меди – 1 и УДП меди – 2, полученного методом ЭВП, Φ – фоновый ток

Последующее катодное восстановление происходило также в две стадии при $+(0,2-0,1)$ В и $-(0,15-0,20)$ В, что соответствует восстановлению Cu^{2+} и Cu^+ , полученных при окислении меди. Было изучено более пятидесяти образцов УДП меди, полученных в различных условиях ЭВП и отличающихся как дисперсностью, так и величиной ЗЭ. Выбор начального потенциала и направления поляризации при исследовании УДП обусловлен необходимостью установить влияние электрохимических процессов на первоначальные свойства и структуру частиц в момент замыкания цепи, поэтому в ряде экспериментов проводилась запись анодного и катодного процессов на разных образцах одного и того же УДП.

При наложении потенциала $-1,1$ В и анодном окислении исходного УДП в опытах наблюдалось появление дополнительного максимума тока на анодной кривой при $-(0,6-1,0)$ В. Причем положение этого максимума мало отличается для изученного набора УДП. Начало катодной развертки, соответствующее потенциалу $+0,8$ В, удовлетворяет требованиям методики ИВА, т. к. при этом процессы восстановления исходных образцов не обнаруживаются (рис. 5.5). При катодном восстановлении в первом цикле потенциалы восстановления обоих ионов меди, как правило, неразличимы, и процессы для УДП проявляются в виде одного

максимума тока. Для ряда образцов восстановление ионов меди протекает одновременно с восстановлением ионов водорода. При записи нескольких последующих циклов восстановления-окисления смещенный максимум тока фиксируется в области все более положительных потенциалов и поляризационная кривая УДП в итоге практически совпадает с катодной кривой медной проволоочки и электрохимически осажденной меди (рис. 5.5). Для большинства УДП меди при их хранении на воздухе или в условно герметичной таре электрохимические характеристики изменяются; величины смещений максимумов тока уменьшаются (рис. 5.6), что оказывает влияние на нестабильность изучаемого состояния. В то же время есть УДП меди, электрохимические характеристики которых практически неизменны в течение 10 лет.

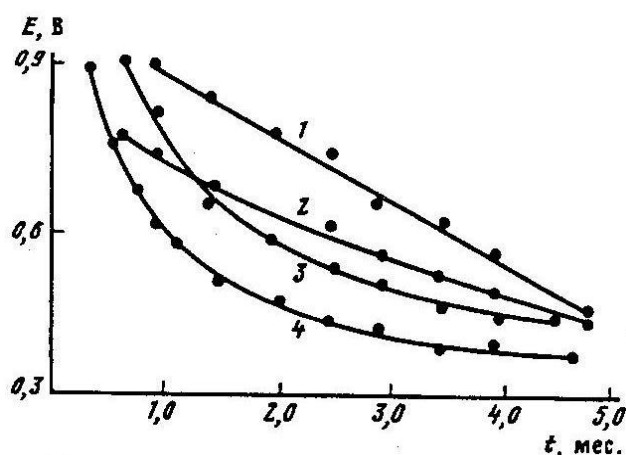


Рис. 5.6. Изменение величины смещения максимума тока, связанного с процессом $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, при хранении на воздухе образцов (1–4) УДП меди, полученных в различных условиях ЭВП

Следует отметить, что такие УДП меди в метастабильном состоянии обладают максимальной ЗЭ [17].

При анодном растворении в первом цикле, как правило, наблюдался дополнительный максимум тока при $-(1,0-0,6)$ В, потенциал которого сильно отличается от потенциалов процессов $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ и $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $+(0,4-0,5)$ В и $+(0,6-0,7)$ В, соответственно (рис. 5.5).

Аналогичные результаты получены и для УДП серебра. На катодной кривой в первом цикле также наблюдалось смещение потенциала восстановления $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ на $0,5-0,7$ В и появление дополнительного максимума тока на анодной кривой, отстоящего на $0,9$ В от потенциала процесса $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$. По данным термических исследований, такой УДП также имеет значительную ЗЭ.

Обнаруженные авторами работы [17] закономерности в электрохимическом поведении электровзрывных УДП позволяют высказать

предположение о наличии зарядовых структур и об их влиянии на смещение потенциалов восстановления окисленных форм веществ. Наличие дополнительного максимума тока на анодной кривой, по-видимому, также связано с окислением заряженных восстановленных форм вещества в малых частицах.

Для проверки предположения о связи электрохимических характеристик были проанализированы образцы меди, разделенные на фракции в электростатическом поле до их контакта с воздухом. Анализ вольтамперных кривых показал, что образец меди, осажденный на положительном электроде, дает максимальное смещение тока на анодной кривой, а для фракции НП меди с отрицательного электрода электрофильтра наблюдалось максимальное смещение максимума тока на катодной кривой. Фракция УДП меди, не осевшая на электродах, характеризуется минимальными отличиями от компактной меди и аналогична по электрохимическому поведению образцу УДП меди, который сразу после получения подвергался отжигу в атмосфере аргона. Зарядовые структуры, по-видимому, дают основной вклад в величину ЗЭ электровзрывных УДП, которая выделяется в виде тепла и электромагнитного излучения при релаксации таких структур.

Таким образом, экспериментальные данные показали, что электрохимические характеристики электровзрывных УДП существенно отличаются от стандартных и что это отличие связано с «зарядовыми структурами», формирующимися в условиях ЭВП. Следствиями изменения электрохимических потенциалов УДП являются запасание ими энергии [17], проявление ими свойств, характерных для более активных металлов, и др.

5.6. Физико-химические характеристики промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием в воздухе

В данном разделе представлены результаты комплексных исследований физико-химических свойств исходных промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr). Используемые в работе [21] промышленные порошки металлов (Al, Ti, Zr) выпускаются в промышленных масштабах. Порошок алюминия марки ПАП-2 широко используют в строительстве как пигментный материал, в качестве газообразователей для получения газобетонов. Порошок циркония ПЦрК-3 используют в качестве геттеров на заводах стекольной промышленности. Порошок титана марки ПТМ применяют в порошковой металлургии и медицине, для производства имплантатов. Наибольшую информативность для определения химического и фазового состава порошков, их морфологии дает сочетание РФА, ДТА, электронно-микроскопического и химического анализов.

В работе [21] проведено определение необходимого набора параметров, характеризующих индивидуальность порошков (табл. 5.3).

Таблица 5.3

*Физико-химические характеристики
промышленных порошков – реагентов синтеза*

Параметр	Способ определения	Значение		
		порошок алюминия марки ПАП-2	порошок титана марки ПТМ	порошок циркония марки ПЦрК-3
1	2	3	4	5
Цвет порошка	спектрофотометр М40 (по спектру отражения)	серебристо белый с металлическим блеском	серебристо-черный	темно-серый с металлическим блеском
Насыпная плотность, кг/м ³	стандартная методика	440	1142	1860
Среднеповерхностный диаметр частиц	по удельной поверхности порошка, измеренной по методу БЭТ (низкотемпературная адсорбция азота или аргона)	чешуйки	82	23
Распределение частиц по размерам	методом лазерной дифракции на установке «Masterziser 2000»	0,3 % < 63 мкм 0,5 % < 56 мкм остальные < 45 мкм	кривая бимодальна: 1 максимум в области размеров 50–60 мкм 2 максимум в области размеров 1000 мкм	кривая бимодальна: 1 максимум в области размеров 10–20 мкм 2 максимум в области размеров 1000 мкм
Содержание основного вещества (металла) %	волюмометрический способ (по вытеснению водорода) и по данным ТГ	86,7	99,8	98,6

Окончание табл. 5.3

1	2	3	4	5
Содержание неметаллических примесей, %	ТГ в вакууме и воздухе и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	13,3	0,2	1,4
Форма частиц	по снимкам, полученным с помощью электронного микроскопа	чешуйки неправильной формы 20–30 мкм и толщиной 0,1–0,8 мкм	объемной неправильной формы с гранями размером 10–30 мкм	объемной неправильной формы вытянутые размером 3–10 мкм

В указанной работе использовались следующие промышленные порошки: порошок алюминия марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), порошок циркония (ТУ 48-4-234-84) и порошок титана марки ПТМ, а также порошок оксида алюминия (ТУ 6-09-426-75).

В табл. 5.4.–5.6. представлены физико-химические характеристики промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr).

Таблица 5.4

Физико-химические свойства промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 по ГОСТ 5494-95

Кроющая способность на воде, м ² /г, не менее	Гранулометрический состав			Химический состав, мас. %				Всплываемость %, не менее
	остаток на ситах, % не более			примеси				
	008	0056	0045	Fe	Si	Cu	Mn	
1	–	0,3	0,5	0,50	0,40	0,05	0,01	80

Определение микроструктурных характеристик исходных порошков производилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония). Сам порошок алюминия по данным электронно-микроскопического анализа представляет собой чешуйки неправильной формы с размером поверхности 20–30 мкм и толщиной порядка 0,1–0,8 мкм (рис. 5.7).

Таблица 5.5

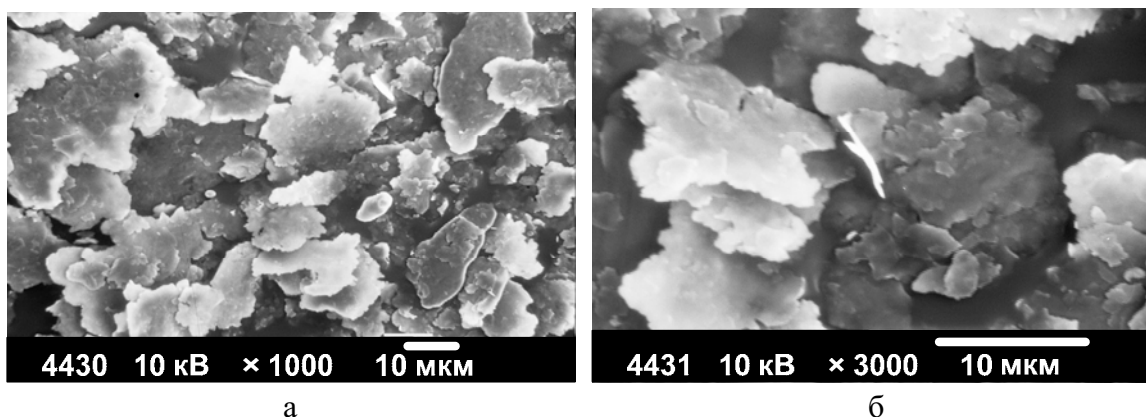
*Физико-химические свойства
промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 по ТУ 48-4-234-84*

Гранулометрический состав		Химический состав, мас. %				
остаток на ситах, % не более		основного		примеси		
0045	005	Zr+Hf	Zr	Fe	Cl	Ca
5,0	-	99,2	96,0	0,050	0,002	0,050

Таблица 5.6

*Физико-химические свойства
промышленного порошка титана марки ПТМ*

Химический состав, мас. %								
Основного	примеси							
Ti	O ₂	Si	Ni	H ₂	N ₂	C	Fe	Ca
98,26	0,30	0,30	0,30	0,35	0,20	0,07	0,10	0,12



*Рис. 5.7. Микрофотография
промышленного порошка алюминия марки ПАП-2
а) ×1000; б) ×3000*

Порошок титана представляет собой ограниченные частицы объемной неправильной формы с гранями, размер частиц 10×30 мкм (рис. 5.8).

Порошок циркония представляет собой частицы объемной вытянутой неправильной формы, с размером 3×10 мкм (рис. 5.9).

На рис. 5.10–5.12 представлены результаты РФА исходных промышленных порошков.

На рентгенограмме порошка алюминия видны рефлексы, соответствующие металлическому алюминию (номер карточки JCPDS 04-0787) (рис. 5.10).

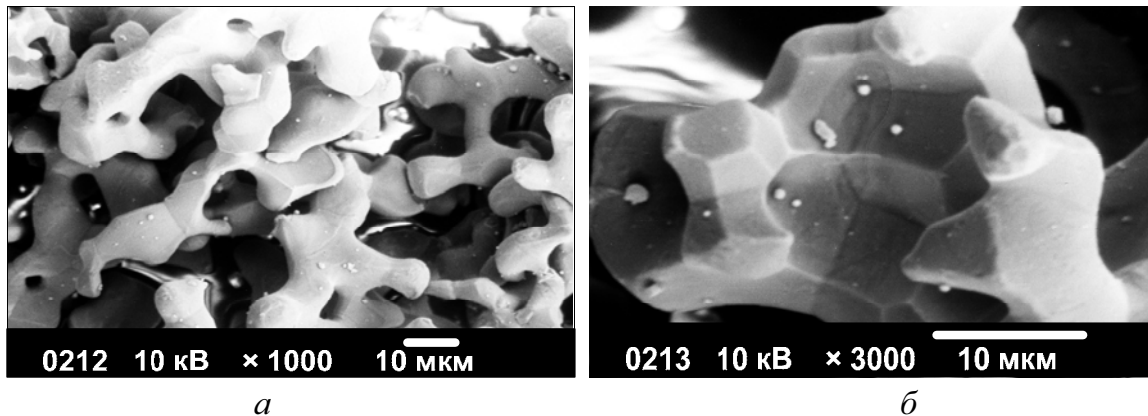


Рис. 5.8. Микрофотография промышленного порошка титана марки ПТМ
а) $\times 1000$; б) $\times 3000$

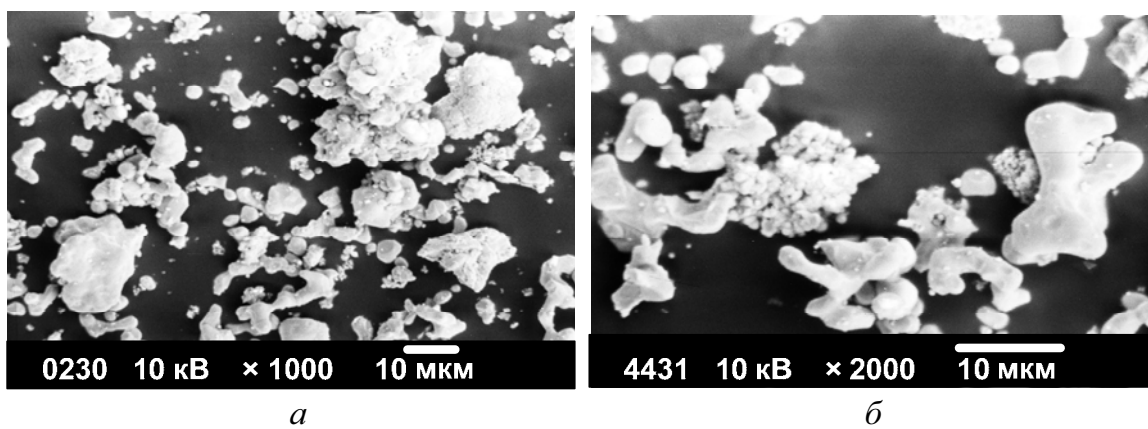


Рис. 5.9. Микрофотография промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3
а) $\times 1000$; б) $\times 2000$

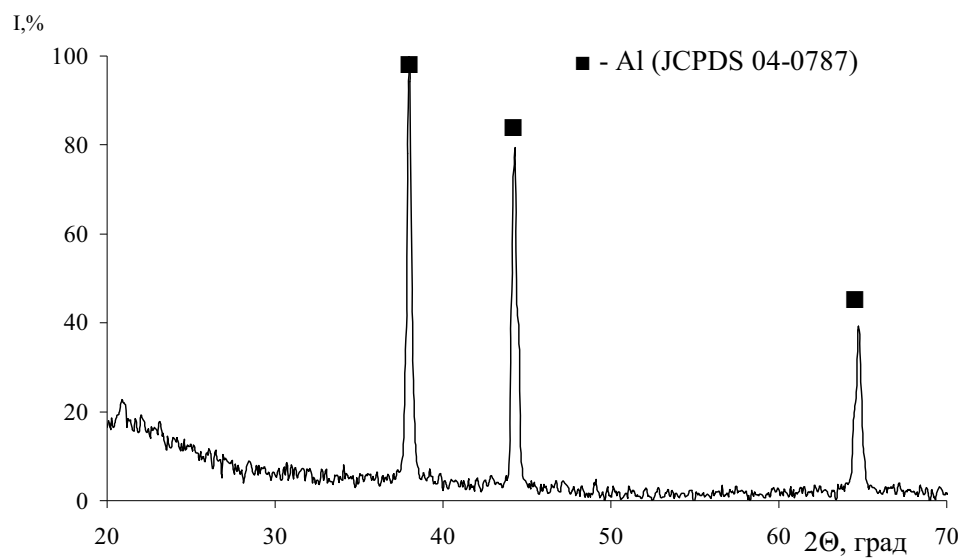


Рис. 5.10. Рентгенограмма промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 (пудра)

На рентгенограмме порошка титана (рис. 5.11) видны рефлексы, соответствующие металлическому титану (номер каточки JCPDS 05-0662).

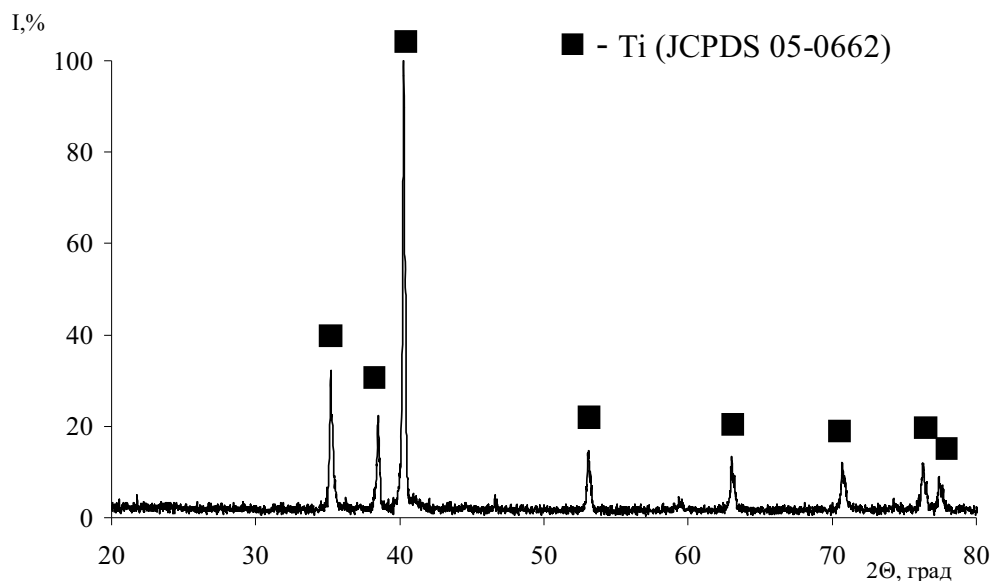


Рис. 5.11. Рентгенограмма промышленного порошка титана марки ПТМ

Для циркония картина несколько другая: наряду с металлическим цирконием (номер карточки JCPDS 05-0665), присутствуют рефлексы нестехиометрического оксида циркония (номер карточки JCPDS 17-0385) и гидрида циркония (номер карточки JCPDS 17-0314) (рис. 5.12); образование гидрида циркония связано с хранением порошков циркония в воде и их окислением протонами с последующим гидрированием.

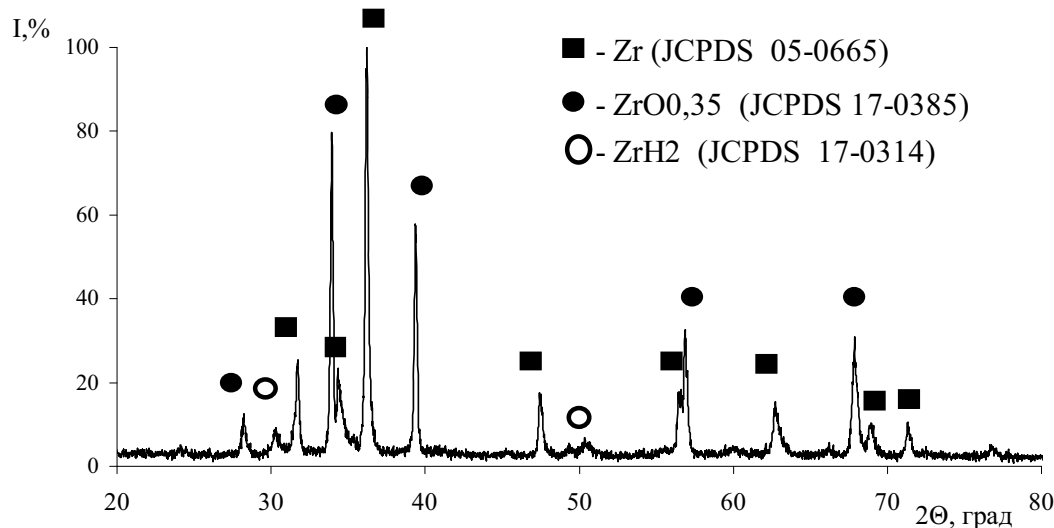


Рис. 5.12. Рентгенограмма промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3

Дериватограммы исходных промышленных порошков алюминия (рис. 5.13), порошка титана (рис. 5.14) и порошка циркония (рис. 5.15)

записывались с помощью дериватографа Q-1500D в стандартных для данной работы условиях.

На дериватограмме промышленного порошка алюминия (рис. 5.13) в интервале 200–410 °С наблюдалось незначительное уменьшение массы образца на кривой ТГ и эндоэффект на кривой ДТА, связанный со спарением парафинового покрытия на частицах. Далее следует экзоэффект (ДТА) и резкое увеличение массы согласно ТГ, связанное с окислением алюминия и его азотированием в воздухе. Затем наблюдается эндоэффект (ДТА) и небольшая площадка на кривой ТГ, связанные с плавлением алюминия (660 °С). Далее, согласно ТГ, наблюдалось увеличение массы образца и соответствующий экзоэффект (ДТА), связанный с окислением расплавленного алюминия и доокислением нитрида алюминия. Следующий эндоэффект связан с тем, что основная часть металла прореагировала и происходит его остывание. Окисление алюминия заканчивается при температуре 1300 °С.

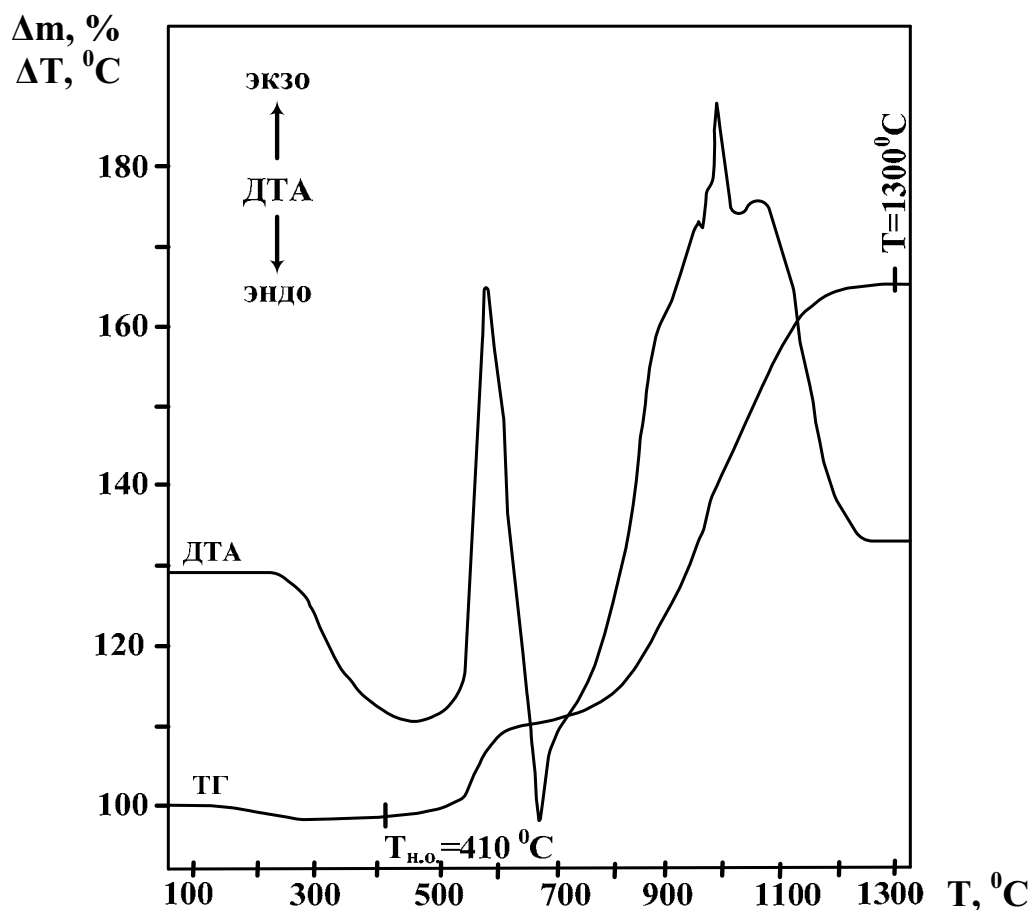


Рис. 5.13. Дериватограмма промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

На дериватограмме промышленного порошка титана (рис. 5.14) в интервале температур 100–550 °С на кривой ТГ наблюдалось незначительное уменьшение массы образца, а на кривой ДТА нет эффектов. Это связано с десорбцией сорбированных газов. При температуре 550 °С начинается интенсивное окисление и азотирование титана до температуры 1130 °С.

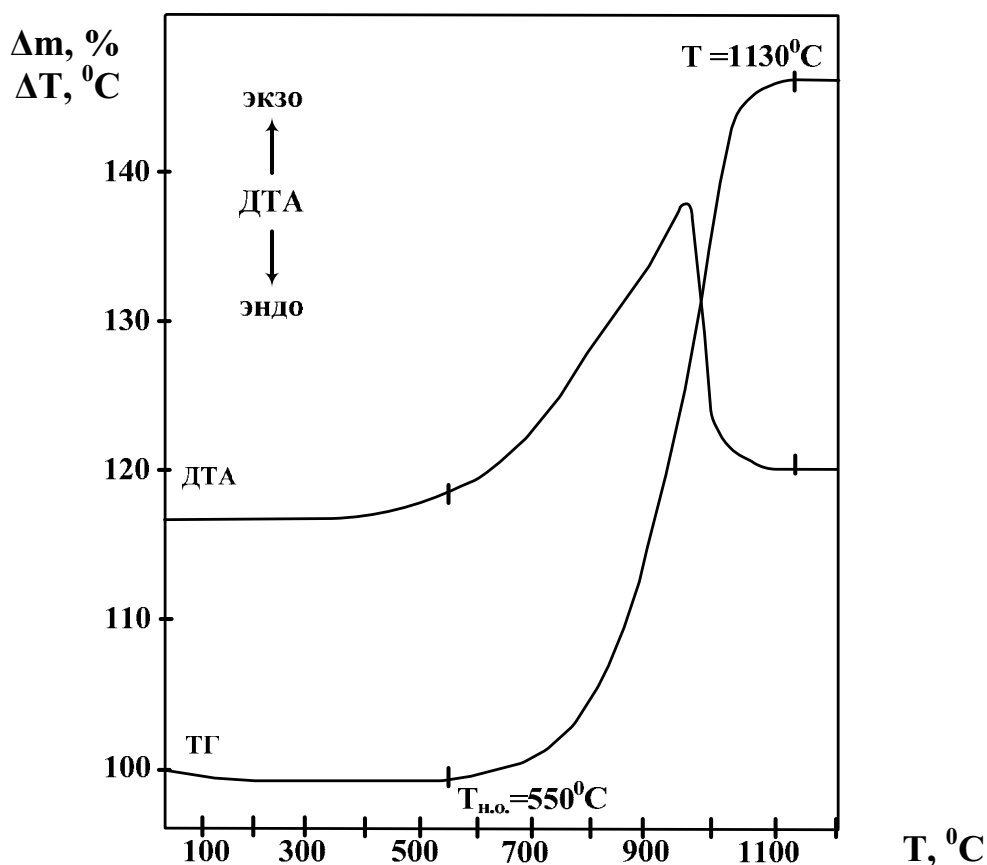


Рис. 5.14. Дериватограмма промышленного порошка титана марки ПТМ (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Дериватограмма промышленного порошка циркония (рис. 5.15) аналогична дериватограмме алюминия. На первом участке, до температуры 290 °С, происходило испарение воды и сорбированных газов, о чем свидетельствует небольшой эндоэффект на кривой ДТА и незначительное уменьшение массы на кривой ТГ. При температуре 290 °С начиналось интенсивное окисление и азотирование циркония, о чем свидетельствует экзоэффект на кривой ДТА и резкое увеличение массы образца по кривой ТГ. Следующий экзоэффект на кривой ДТА и увеличение массы образца связаны с продолжением окисления циркония и доокислением нитрида циркония. Окисление циркония заканчивается при температуре 800 °С.

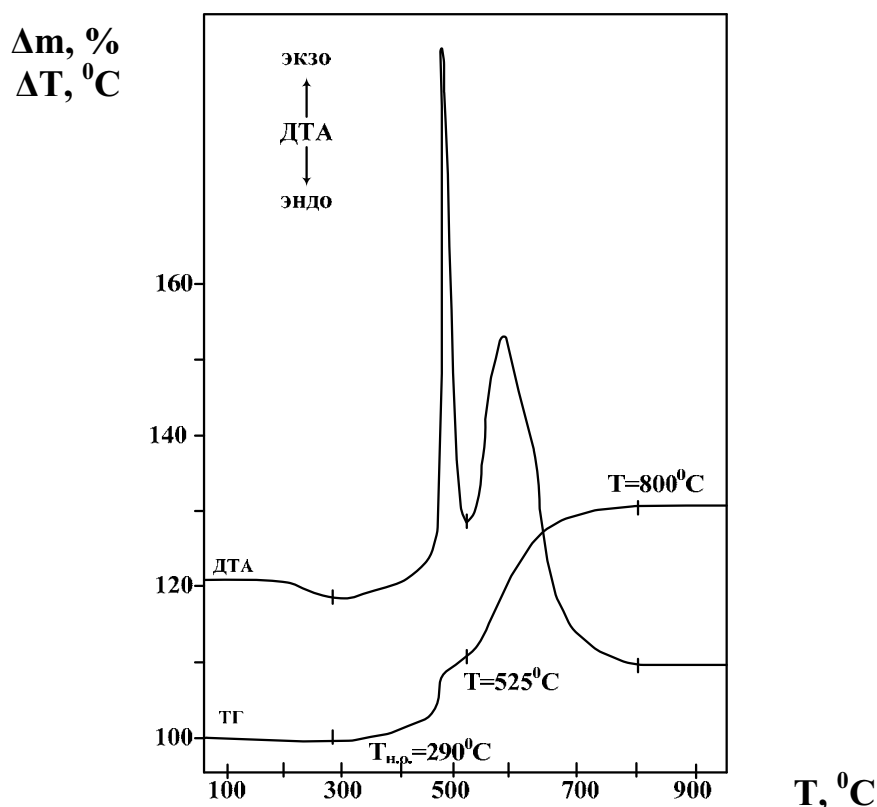


Рис. 5.15. Дериватограмма промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

В табл. 5.7 представлены значения параметров активности промышленных порошков по данным ДТА и ТГ.

Таблица 5.7

Параметры активности промышленных порошков

Промышленный порошок	Параметр активности (ДТА, ТГ)		
	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	Степень превращения, $\alpha, \%$	Скорость окисления $V_{ок}, \text{мг/с}$
Порошок алюминия марки ПАП-2	410	76,2 (до 1300 $^\circ\text{C}$)	0,05 (800–820 $^\circ\text{C}$)
Порошок циркония марки ПЦрК-3	290	88,5 (до 800 $^\circ\text{C}$)	0,11 (460–470 $^\circ\text{C}$)
Порошок титана марки ПТМ	550	99,5 (до 1100 $^\circ\text{C}$)	0,06 (940–990 $^\circ\text{C}$)

По данным табл. 5.7 наименьшую температуру начала окисления имеет порошок циркония, а наибольшую – порошок титана. Быстрее всех окисляется порошок циркония (скорость окисления 0,11 мг/с в ин-

тервале температур 460–470 °С), а медленнее – порошок титана (скорость окисления 0,06 мг/с в интервале температур 940–990 °С). Наибольшая степень превращения для порошка титана 99,5 %. Низкие степени превращения для порошков циркония и алюминия связаны с образованием летучих промежуточных продуктов.

Для порошков титана и циркония были проведены исследования распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции на установке Mastersizer-2000.

Зависимость распределения частиц для порошка титана (рис. 5.16) имеет два максимума: первый – для частиц размером 50–60 мкм, второй – в области частиц размером 1000 мкм.

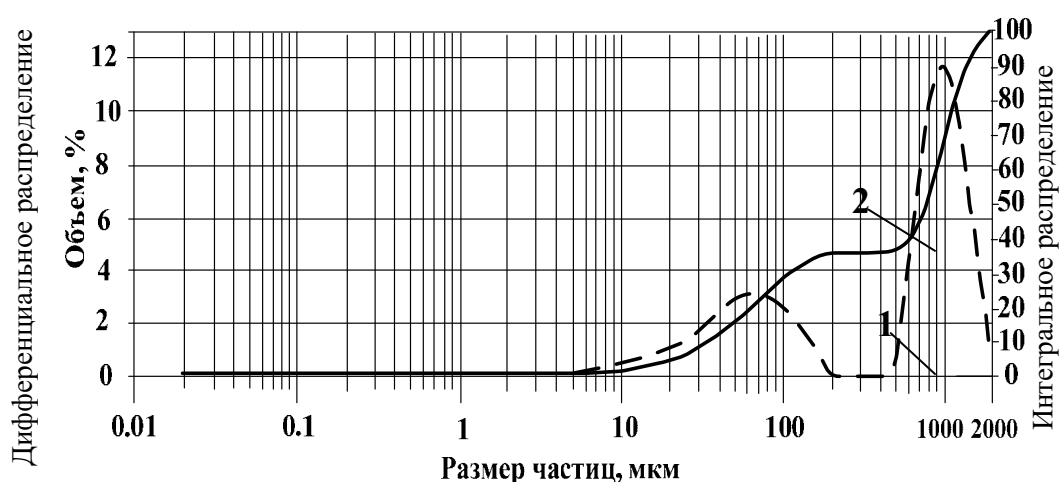


Рис. 5.16. Распределение частиц по размерам промышленного порошка титана марки ПТМ:

1 – дифференциальное распределение; 2 – интегральное распределение

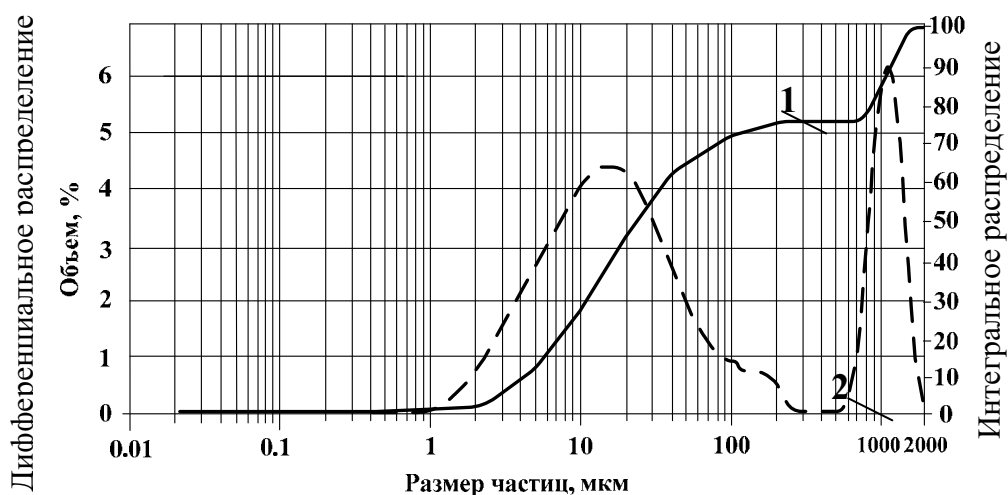


Рис. 5.17. Распределение частиц по размерам промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3:

1 – дифференциальное распределение; 2 – интегральное распределение

Кривая распределения для порошка циркония (рис. 5.17) имеет аналогичный вид: первый максимум находится в области размеров 10–20 мкм, а второй – в области размеров частиц 1200 мкм. Эти исследования подтверждаются данными электронно-микроскопического анализа.

5.7. Масс-спектрометрия остаточного взаимодействия нанопорошков алюминия с остаточной атмосферой 0,1–1 Па

Хранение высокодисперсных порошков алюминия на воздухе приводит к значительным изменениям их физических и химических характеристик: степени окисленности, насыпного веса, удельного электрического сопротивления. Это связано с образованием на поверхности частиц оксидов, гидроксидов и карбонатов, которые адсорбируют на своей поверхности атмосферные газы: азот, углекислый газ, пары воды. Точный состав адсорбированных газов можно исследовать при помощи масс-спектропии в условиях термодесорбции. Анализ проводится при нагревании на установке, состоящей из низковакуумной и высоковакуумной частей. Образцы массой 5–10 мг помещают в кварцевую ячейку, при помощи форвакуумного насоса в ячейке создают вакуум порядка 0,1 Па, тренировка образца проводится в течение 8 ч. Кварцевая ячейка нагревается трубчатой печью в режиме линейного подъема температуры до 1223 К, при этом в ячейке контролируется изменение давления. Одновременно с записью общего газовойделения проводится анализ газов, десорбируемых в определенных температурных интервалах. Газ через калиброванное отверстие и вентиль-накататель поступал в масс-спектрометр омегатронного типа ИПДО-1. Запись масс-спектра проводилась в диапазоне массовых чисел 60–10 и 2.

Далее, с учетом фонового состава газа масс-спектрометра строились графики в координатах «давление (относительные единицы) – температура (для отдельных газов)». Полученные результаты представлены в табл. 5.8, где Al(–) – НП, осажденные на отрицательном электроде электрофильтра, Al(+) – на положительном, Al(0) – НП, прошедшие через электродное пространство.

Основными компонентами газа, выделяющегося из указанных образцов, являются N₂, CO₂ и H₂O. Водород в значительных количествах начинает появляться с 473 К и наиболее интенсивно – с 873 К. Наряду с водородом в указанных температурах выделяется значительное количество паров воды, азот и углекислый газ. Появление CO и CO₂ связано с наличием кислорода и углерода, возможно, в виде органических веществ, адсорбированных на поверхности. Образование карбонатов в данном случае при хранении маловероятно:

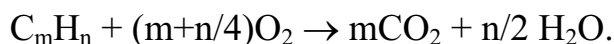
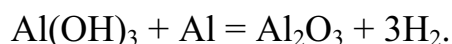
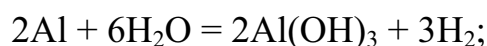
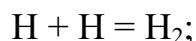
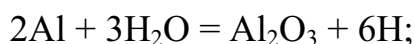


Таблица 5.8

*Характеристика фракций электровзрывного алюминия,
полученных разделением в электрофилт্রে*

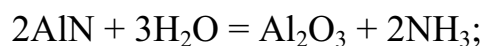
Образец (заряд электрода)	Температура суммарного газовыделения, К	T_{max} , К; $m/e = 28$	T_{max} , К; $m/e = 44$	T_{max} , К; $m/e = 18$	T_{max} , К; $m/e = 17$
Al(+)	513 733	733 733	673	513 873	673
Al(-)	513, 723 823	823	753	823	823
Al(0)	200–850	503 873	773	573, 773 1123	523–1123

Особый интерес представляют результаты по введению воздуха в ячейку, содержащую НП Al при различных температурах. Так, введение воздуха при 873 К с последующей термодесорбцией от 298 К до 1200 К показывает, что появляется пик термодесорбции при 963 К. Основным десорбирующимся газом является вода. Однако запуск воздуха при 1043 К приводит к появлению в спектрах газа, наряду с парами воды и водородом, газа с $m/e = 17$, с интенсивностью, большей интенсивности пика воды. Если учесть, что отношение пика воды и осколка OH^- должно быть равно 3:1, то полученное несоответствие связано с появлением в составе термодесорбированных газов нового газа, вероятно, аммиака. Образование водорода при термодесорбции возможно по двум причинам: выделение растворенного водорода из металла и взаимодействие Al с парами воды. Считаем, что при температуре выше 770 К вторая причина появления водорода вносит больший вклад. Так, начиная с температуры 770 К, наблюдается резкое возрастание выделения водорода. При этом должны наблюдаться следующие процессы:



Интересен вопрос об образовании аммиака. Предполагается несколько возможных случаев:

- 1) при получении высокодисперсных порошков алюминия образуется нитрид алюминия, который вступает в реакцию с атмосферной водой при высоких температурах:



2) возможно каталитическое образование аммиака из азота и водорода на поверхности алюминия или Al_2O_3 . В настоящее время предпринимаются попытки более детально исследовать высказанное предположение.

Таким образом, при хранении на поверхности алюминия образуются оксидные и гидроксидные пленки, которые в значительной степени адсорбируют газы из атмосферы. Это необходимо учитывать в технологических процессах с НП алюминия.

5.8. Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома в воздухе

В данном разделе рассмотрены особенности получения нитридсодержащих шихт сжиганием смесей НП алюминия с порошком хрома в воздухе. Хром является d-элементом VI группы главной подгруппы, он устойчив к окислению в воздухе в компактном состоянии. Известно, что в порошкообразном виде хром, сгорая в воздухе, образует оксиды. В то же время для него известны нитриды: Cr_2N , CrN и др. При нагревании в воздухе процесс окисления порошка хрома протекает медленно, с невысоким тепловыделением. Согласно предложенному нами ранее механизму [22], процесс химического связывания азота воздуха протекает при высоких температурах (2200–2400°C). Поэтому в настоящей работе для увеличения температуры в зоне реакции были использованы добавки НП алюминия, для которого известно, что при его горении в воздухе образуется нитрид.

5.8.1. Характеристики исходных порошков

В совокупности с электронной микроскопией – определением формы и размеров частиц – и параметрами химической активности предлагается их рассматривать как тесты, необходимые для входного контроля исходных порошков в разработанной в исследованиях [23, 24] технологической схеме. Параметры химической активности исходных порошков были рассчитаны по данным термического анализа согласно предложенной нами ранее методике [23].

5.8.1.1. Электровзрывной нанопорошок алюминия

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевого проводника при следующих условиях и параметрах:

- зарядное напряжение емкостного накопителя энергии (U_0) – 24 кВ;
- емкость накопителя энергии (C) – 2,02 мкФ;

- индуктивность разрядного контура установки (L) – 0,04 мкГ;
- длина взрываемого проводника (l) – 80 мм;
- диаметр взрываемого проводника (d) – 0,35 мм;
- удельная энергия, введенная в проводник (e/e_c) – 1,45;
- удельная энергия дуговой стадии разряда (e_d/e_c) – 0,38;
- среда – аргон;
- давление среды – $1,5 \cdot 10^5$ Па.

Согласно принятой в работе [24] схеме исследований НП алюминия был изучен с помощью СЭМ (рис. 5.18).

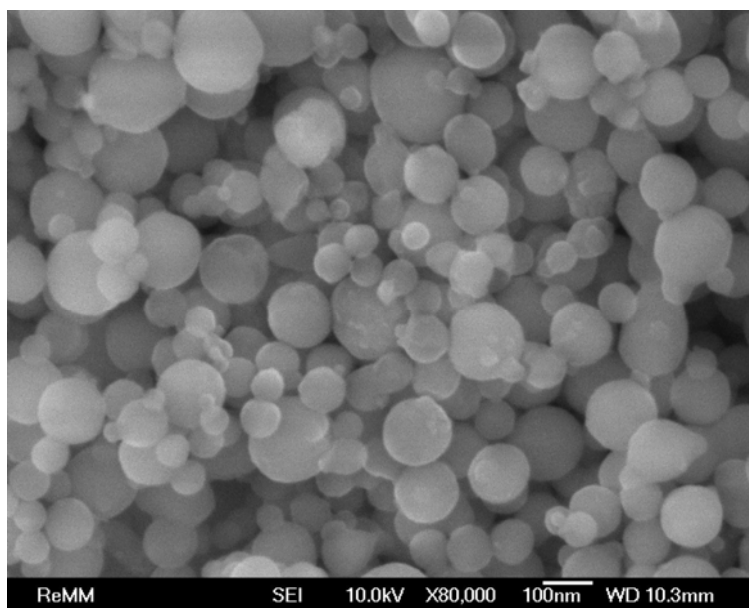


Рис. 5.18. Микрофотография НП алюминия

НП алюминия состоит из частиц диаметром 100 нм, но присутствуют и частицы большего диаметра – порядка 200 нм. Вместе с тем, присутствует много частиц и меньшего диаметра – 50–60 нм. Форма частиц близка к сферической, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна ~ 12 м²/г.

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

При нагревании в воздухе, согласно ДТА (рис. 5.19), НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими используемыми в данной работе порошками. В то же время частицы НП алюминия защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой: в сравнении с исследуемыми в работе НП алюминиевый порошок имеет наиболее высокую термическую устойчивость – для него характерна самая высокая температура начала окисления.

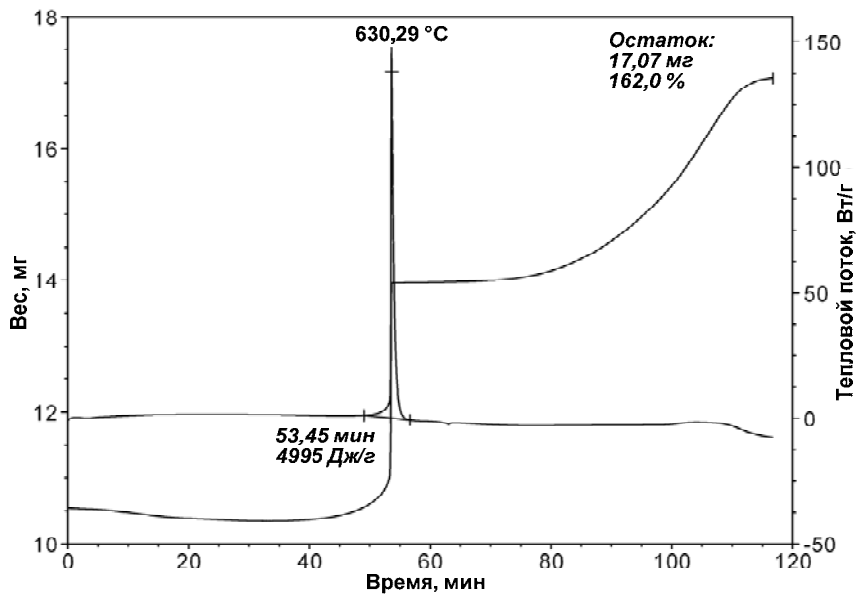


Рис. 5.19. Термограмма исходного НП алюминия

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

- температура начала окисления смесей ($T_{н.о}$) – 450 °C;
- степень окисленности (α) – 63,8 %;
- максимальная скорость окисления (V_{max}) – 0,13 % мас./с;
- удельный тепловой эффект (ΔH) – 4995 Дж/г.

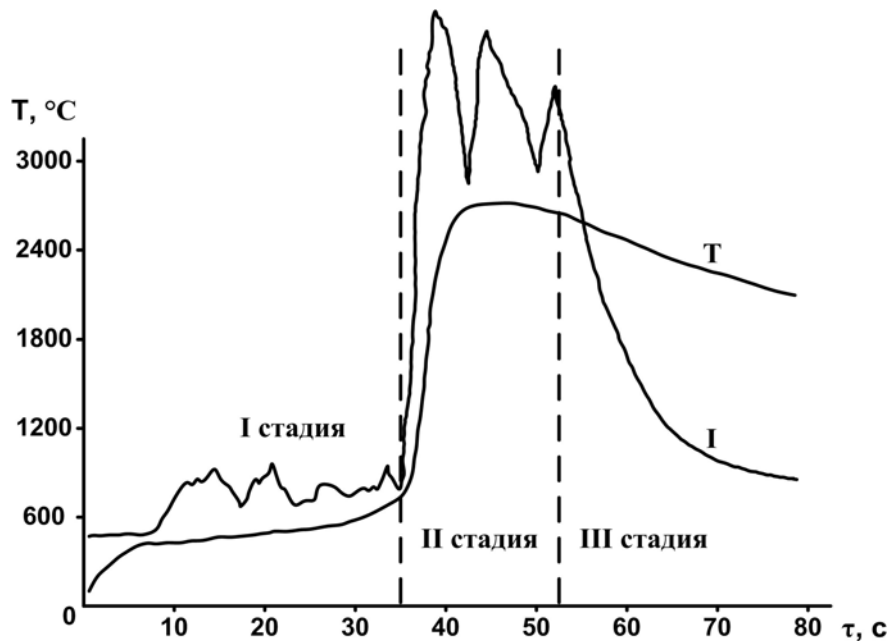


Рис. 5.20. Зависимость температуры (T) и интенсивности свечения (I)

Для изучения процесса горения НП алюминия образец массой 2,5 г был сожжен в воздухе согласно принятой в работе [24] методике. Процесс горения НП алюминия и его смесей имеет три стадии (рис. 5.20): после инициирования происходит распространение тепловых волн по поверхности образца (первая – низкотемпературная стадия, $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), затем появляется яркое свечение из одной или более точек, которое охватывает весь образец (вторая – высокотемпературная стадия, $2200\text{--}2400\text{ }^{\circ}\text{C}$), после чего наступает третья стадия – охлаждение.

НП алюминия при его горении в воздухе: $m = 2,5\text{ г}$; запись проведена на изобретенном устройстве (рис. 5.21).

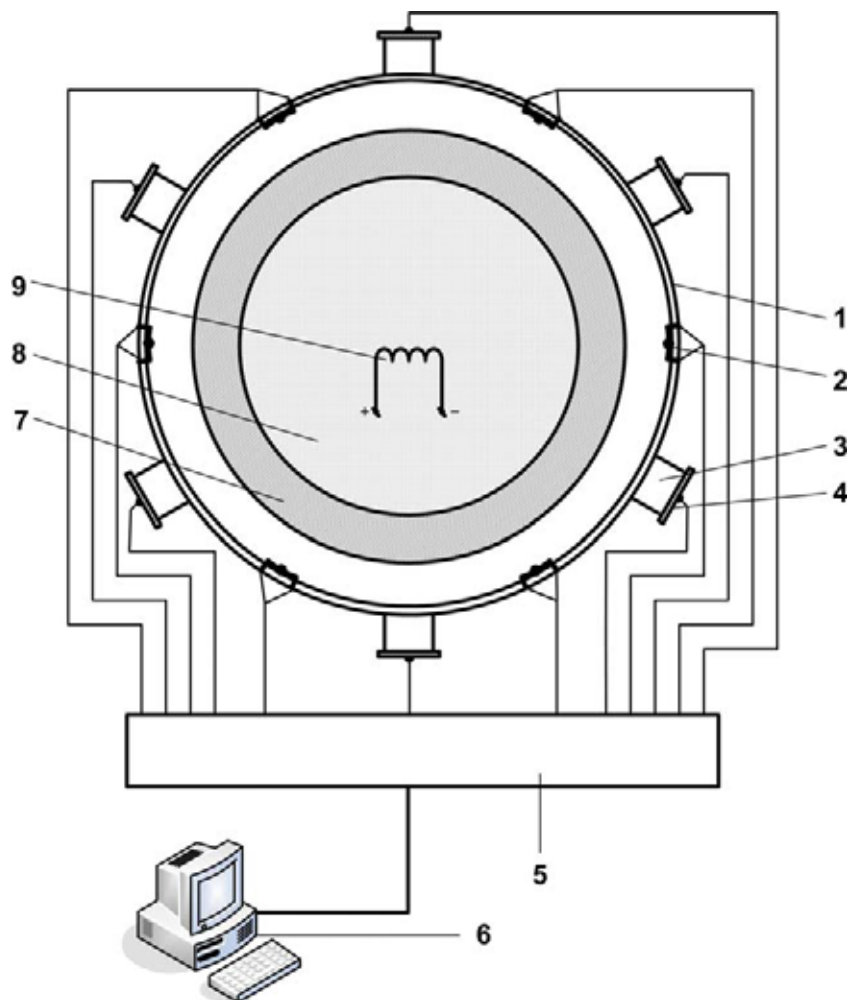


Рис. 5.21. Схема устройства для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов:

- 1 – кольцо, выполненное из оптически прозрачного кварца; 2 – термопара, выполненная из сплавов ВР5/ВР20; 3 – цилиндр, выполненный из непрозрачного материала; 4 – фоторезистор ФСК-1; 5 – согласующее устройство; 6 – компьютер; 7 – подложка; 8 – навеска конической формы; 9 – нихромовая спираль*

Для изучения продуктов сгорания исследуемого НП алюминия образец массой 4 г был сожжен в воздухе. Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 5.22): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия. Необходимо отметить, что 100%-й по интенсивности рефлекс относится к фазе нитрида алюминия. Соотношение $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$, по данным РФА, в продуктах полного сгорания составляет 3,2 / 1.

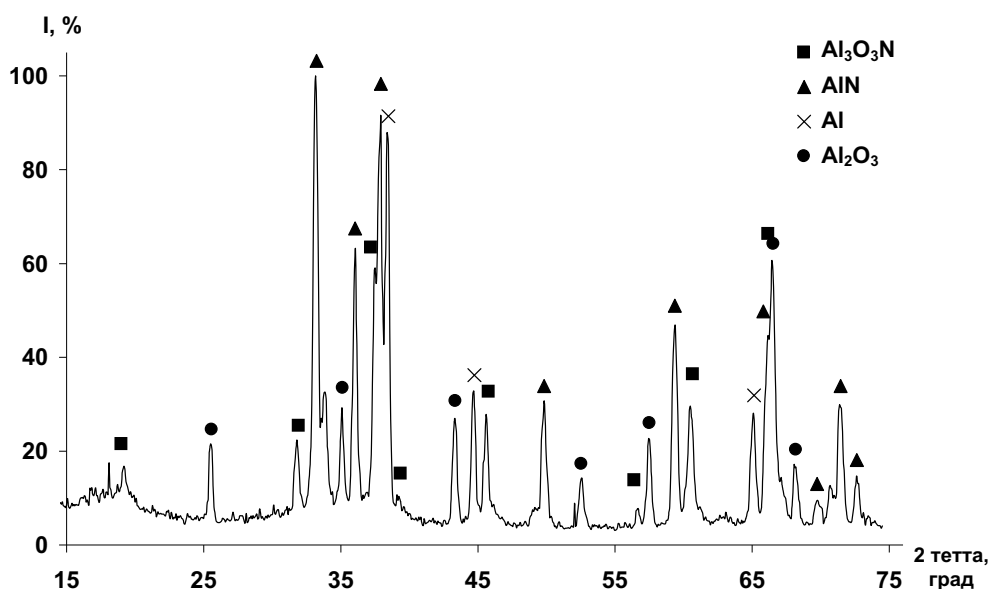


Рис. 5.22. Рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе НП алюминия

Для получения промежуточных продуктов горения в воздухе была использована стандартная навеска НП алюминия. После прерывания процесса горения при достижении горящим НП максимальной температуры и последующего охлаждения промежуточные продукты были исследованы с помощью РФА (рис. 5.23).

Промежуточные продукты горения НП алюминия представляют собой пористые спеки, состоящие из различных по морфологическим характеристикам структур. Основу спеков составляют сфероподобные образования, осажженные из газовой фазы и состоящие из длинных (до 30 мкм) и тонких (до 0,5 мкм) игольчатых кристаллов (рис. 1, а–в, приложение). Присутствуют также спеки сферической и неправильной форм (рис. 1, г, е, приложение), состоящие из кристаллитов до 1 мкм, вероятнее всего, образованных путем спекания окисленных исходных частиц НП. Пространство между агломератами заполнено мелкими (длиной 1–5 мкм) изогнутыми нитевидными кристаллами, расположенным хаотично (рис. 1, д, приложение).

Фазовый состав промежуточных продуктов горения аналогичен составу продуктов сгорания НП алюминия, но 100%-й рефлекс принадле-

жит фазе металлического алюминия. Следующий по интенсивности рефлекс принадлежит фазе нитрида алюминия. Соотношение $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ для промежуточных продуктов горения равно 3,4 / 1. Несгоревший алюминий при прессовании нитридсодержащих продуктов горения может играть роль пластификатора, а при спекании в азоте – реагента и внутренней добавки, повышающей содержание нитрида в спеченных изделиях.

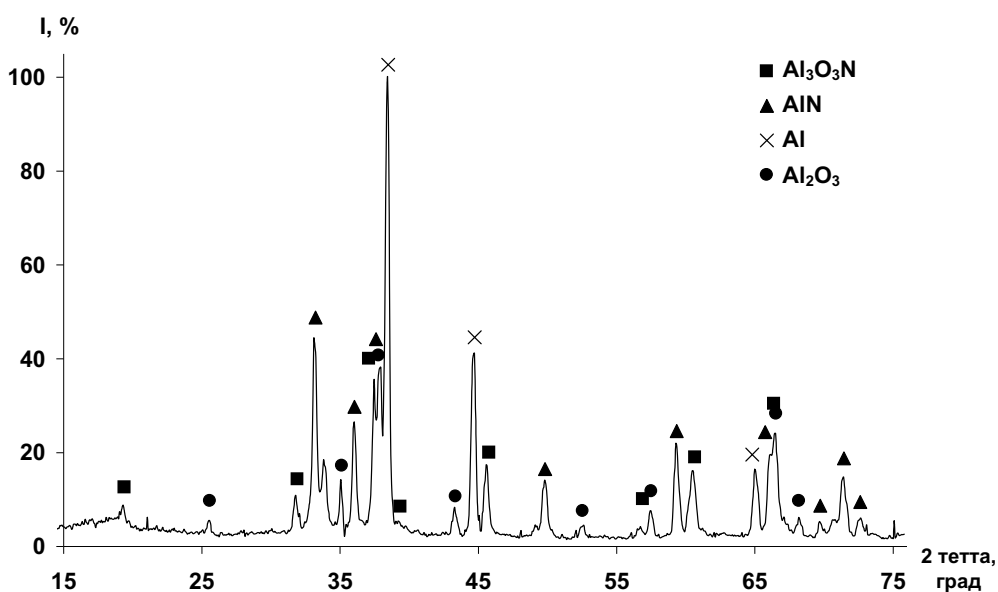


Рис. 5.23. Рентгенограмма промежуточных продуктов горения в воздухе НП алюминия

Согласно ИК-спектроскопии, оба образца имеют одинаковый набор полос поглощения. В отличие от ИК-спектров, полученных в других работах, при 1000 см^{-1} исследуемые продукты горения характеризуются широкой и интенсивной полосой поглощения. К появлению данной полосы поглощения, вероятно, приводит наличие в образце несгоревшего НП алюминия.

5.8.1.2. Порошок хрома

В работе был использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный методом распыления расплава хрома в инертной среде. Размер частиц порошка не превышает 40 мкм. Порошок представляет собой округлые неограниченные частицы неправильной формы. Насыпная плотность $2,25 \text{ г/см}^3$. Площадь удельной поверхности составляет $\sim 0,03 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошок хрома имел серый цвет. Содержание элементного хрома в порошке составляет 99,4 %.

Порошок хрома марки ПХ1С, в сравнении с НП, характеризуется низкой активностью (рис. 5.24): температура начала окисления достига-

ет 450 °С и сам процесс окисления протекает с низкой скоростью. Параметры химической активности порошка хрома следующие:

- температура начала окисления смесей ($T_{н.о}$) – 450 °С;
- степень окисленности (α) – 28,9 %;
- максимальная скорость окисления (V_{max}) – 0,008 % мас./с;
- удельный тепловой эффект (ΔH) отсутствует.

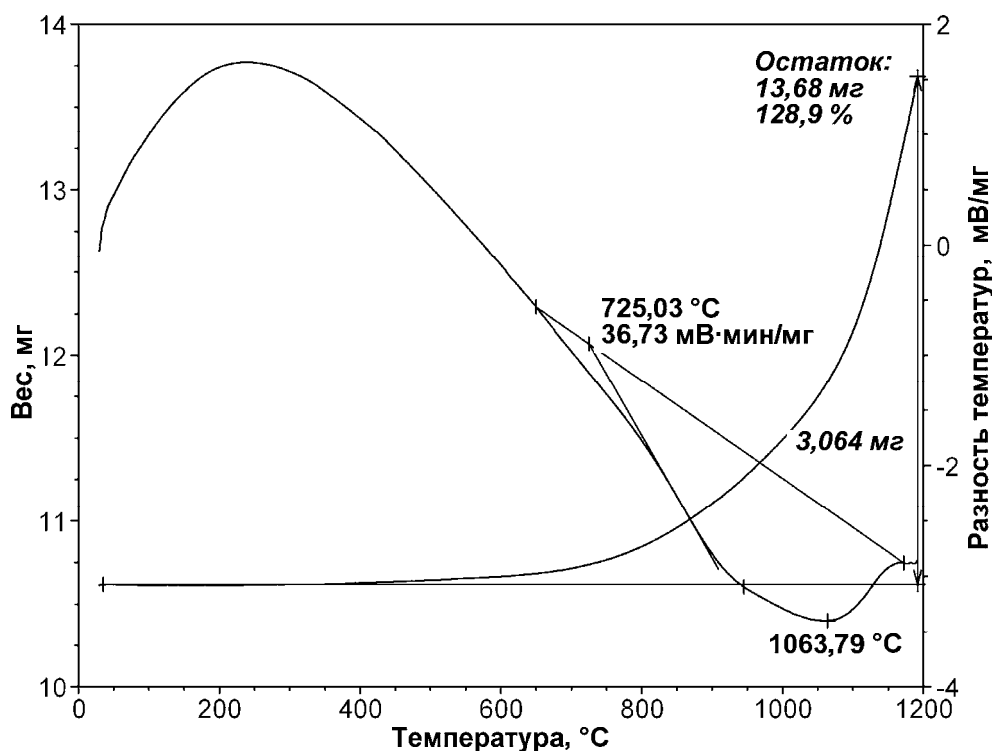


Рис. 5.24. Термограмма исходного порошка хрома (атмосфера – воздух, масса навески – 10,6 мг, скорость нагрева – 10 град/мин)

5.8.2. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Исследуемые смеси подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов. Типичная термограмма для смесей приведена на рис. 5.25. Добавка порошка хрома снижает параметры химической активности НП алюминия.

Согласно термическому анализу исходных порошков и их смесей (рис. 2, а–з, приложение) и расчетам, параметры активности приведены в табл. 5.9.

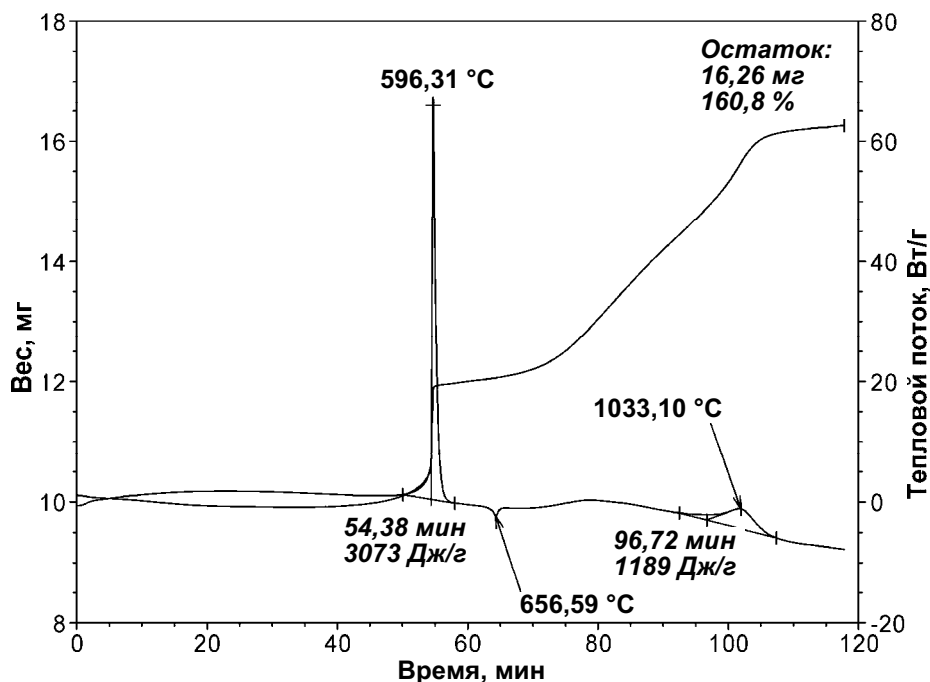


Рис. 5.25. Термограмма смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 % мас.) (атмосфера – воздух, масса навески – 10 мг, скорость нагрева – 10 град/мин)

Таблица 5.9

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

№ обр.	Состав образца, % мас.		$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{max}, \%$ мас./с	$\Delta H, \text{Дж/г}$
	Al	Cr				
7	100,0	0,0	450	63,8	0,130	4995
25	90,9	9,1	544	62,8	0,090	3073
26	83,3	16,7	521	59,9	0,090	3027
27	71,4	28,6	556	51,4	0,050	2696
28	62,5	37,5	542	52,1	0,040	3279
29	55,6	44,4	556	51,0	0,040	3465
32	20,	80,0	450	32,9	0,003	1192
8	0,00	100,0	450	28,9	0,008	—

Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления смесей, несмотря на равные $T_{н.о.}$ (450 °C) НП алюминия и порошка хрома. С увеличением количества добавки порошка хрома степень окисленности и максимальная скорость окисления смесей понижаются. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП алюминия, и проходит через минимум.

5.8.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 5.9) были подожжены в воздухе согласно принятой в работе [24] методике. Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали. Горение смесей было прервано при температуре выше 2000 °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 % мас. хрома, сгорал до конца.

5.8.3.1. Характеристики спеков

После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков были отобраны неразрушенные фрагменты и исследованы их характеристики с помощью СЭМ (рис. 3–8, приложение) и РФЭС.

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома представляют собой спеки округлой формы и размером от единиц до сотен микрометров (рис. 4, *а*, приложение). Сами спеки состоят из фрагментов (кристаллов) размером < 5 мкм (рис. 4, *б*, приложение). Отдельные области спеков заполнены нитевидными кристаллами длиной в несколько десятков микрометров (рис. 4, *г*, приложение). Толщина нитевидных кристаллов не превышала 0,5 мкм. Наиболее характерны кристаллы толщиной 0,2–0,3 мкм (рис. 4, *д*, *е*, приложение).

Увеличение содержания хрома в смеси (16,7 % мас.) привело к появлению более коротких и более крупных нитевидных кристаллов (рис. 5, *а*, приложение): толщиной в несколько десятков и длиной в несколько сотен микрометров. В отличие от предыдущих спеков, в структуре рассматриваемых спеков наблюдались паутинообразные нитевидные кристаллы, выросшие из одной точки (рис. 5, *е*, приложение). Их толщина была меньше, чем для предыдущего образца спека, и составляла 0,1–0,2 мкм.

Рост содержания порошка хрома привел к заметному изменению морфологических характеристик кристаллитов спека (рис. 6, *а*, приложение): спеки стали более однородными по пористости. Видны пористые структуры, в основе которых положены сфероиды (2–4 мкм), состоящие из игольчатых кристаллов, пространство между которыми заполнено нитевидными кристаллами (рис. 6, *б–г*, приложение).

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5 % мас.) представляют собой спеки, отличающиеся их разделением на фрагменты размером 20–100 мкм (рис. 7, *а*, приложение). Внутри спеков пространство заполнено короткими вытянутыми кристаллами, ориентированными хаотически (рис. 7, *б–г*, приложение). Нитевидные кристаллы в основном изогнуты, их длина составляет 2–10 мкм, толщина < 0,5 мкм.

Общий вид спеков, полученных при горении смеси НП алюминия с порошком хрома (44,4 % мас.), представлен фрагментами размером < 100 мкм (рис. 8, а, приложение). В то же время в составе продуктов обнаружены крупные частицы неправильной формы размером 10–30 мкм (рис. 8, б, в, приложение), представляющие собой окисленные частицы хрома. Необходимо отметить, что в структуре спеков мало нитевидных кристаллов (рис. 8, г, приложение). Нитевидные кристаллы имеют хаотическую направленность, не прямые.

Конечные продукты горения контрольного образца, содержащего 26,8 % мас. порошка хрома, в отличие от образцов промежуточных продуктов горения, представляют собой спеки, состоящие в основном из нитевидных кристаллов толщиной 0,1–1,0 мкм и длиной > 400 мкм. Образовавшиеся кристаллы имели определенную направленность в пространстве (рис. 3, б, приложение).

В табл. 5.10 представлены результаты РФЭС образцов промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома. Легкие элементы (кислород, азот, углерод) не анализировались.

Таблица 5.10

*Элементный состав поверхности спека
промежуточных продуктов горения
в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома*

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Элементный состав поверхности спеков, % мас.		
	Al	Cr	Al	Cr	Fe
24	71,4 (полное горение)	28,6	70,66	29,34	0,00
25	90,9	9,1	94,88	4,56	0,56
26	83,3	16,7	78,10	21,90	0,00
27	71,4	28,6	73,47	26,53	0,00
28	62,5	37,5	69,13	30,55	0,31
29	55,6	44,4	41,00	59,00	0,00

Согласно результатам РФЭС, с увеличением содержания добавки порошка хрома в исходной смеси ее содержание в спеках имеет тенденцию к росту в поверхностных и приповерхностных слоях (табл. 5.10). Необходимо отметить, что для ряда образцов (25, 28) в поверхности обнаруживается примесь железа, которая концентрируется благодаря летучести оксидов железа при высоких температурах.

5.8.3.2. Характеристики дезагрегированных продуктов

Полученные продукты представляли собой легкоразрушаемые спеки, которые были дезагрегированы растиранием в ступе и исследованы с помощью СЭМ (рис. 9–15, приложение).

Состав дезагрегированных продуктов сгорания смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.) в воздухе представлен крупными спеченными частицами с гладкой поверхностью и рыхлыми агломератами с небольшим количеством измельченных игольчатых кристаллов (рис. 9, *a*, приложение). Крупные спеченные частицы имеют гладкую поверхность с выступами, ребрами и порами. Отдельные кристаллиты имеют слоистую структуру (рис. 9, *б*, *д*, приложение). При большем увеличении видно, что спеки размером < 3 мкм состоят из спеченных более мелких фрагментов, часть из которых объединена в различного типа структуры: цепочечные и построенные из плоских кристаллитов. У частиц с гладкой поверхностью имеется огранка, но кристаллы правильной формы отсутствуют. Имеются тонкие и короткие нитевидные кристаллы (рис. 9, *в*, приложение). Среди субмикронных частиц отдельные кристаллиты ($\sim 0,3$ мкм) имеют огранку. Осколки нитевидных кристаллов имеют негладкую поверхность с выступами (рис. 9, *г*, *е*, приложение).

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 % мас.) (минимальная величина добавки порошка хрома с серии экспериментов) представляют собой субмикронные агломераты частиц и кристаллиты в основном неправильной формы, отдельные агломераты имеют размер < 3 мкм. В то же время присутствуют сферические структуры диаметром < 5 мкм. На поверхности имеются отдельные, очень тонкие нитевидные кристаллы (рис. 10, *a*, приложение). Круглые спеченные частицы имеют трещины и разделены на блоки. На поверхности имеются ребра, выступы и мелкие поры, но четкой огранки кристаллическая структура не имеет, поверхность частиц напоминает скол. На поверхности крупной частицы имеются мелкие (< 1 мкм) агломераты и короткие игольчатые кристаллы (3–4 мкм) (рис. 10, *б*, *в*, приложение). Мелкие агломераты объединены в пористые однородные структуры, характерные размеры агломератов не превышают 3 мкм (рис. 10, *г*, приложение). При большем увеличении (рис. 10, *е*, приложение) видно, что микронного размера агломераты состоят из субмикронного размера плоских кристаллитов, а крупные вытянутой формы частицы с гладкой поверхностью представляют собой однородные спеченные неправильной формы фрагменты.

В промежуточных продуктах горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) присутствуют сферические частицы диаметром

< 3 мкм, имеются также игольчатые кристаллы толщиной $0,1$ мкм и длиной до 5 мкм. В продуктах присутствуют ограниченные плоские кристаллы и в то же время имеются агломераты, построенные из фрагментов < 200 нм (рис. 11, б, в, д, приложение). Крупные спеки, построенные из кристаллитов с гладкой поверхностью, характеризуются высокой трещиноватостью, в то же время отдельные кристаллиты имеют ярко выраженную незавершенную огранку и, вероятно, способны дезагрегироваться (рис. 11, а, приложение). Доказательством трещиноватости агломератов, построенных из частиц с гладкой поверхностью, являются микрофотографии (рис. 11, з, е, приложение), на которых видно, что агломерат разделен на отдельные фрагменты с характерным размером $3\text{--}5$ мкм.

При увеличении содержания порошка хрома ($28,6\%$ мас.) в смеси с НП алюминия промежуточные продукты горения стали более неоднородными: наряду с агломератами неправильной формы и размерами < 2 мкм имеются спеченные плоские фрагменты порядка 10 мкм. В заметном количестве присутствуют тонкие игольчатые кристаллы длиной < 10 мкм (рис. 12, а, приложение). Поверхность крупных частиц имеет вид соединенных воронкообразных углублений диаметром $2\text{--}3$ мкм (рис. 12, б, приложение). При большем увеличении (рис. 12, в, приложение) видны пористые агломераты с характерными размерами < 1 мкм. Присутствуют игольчатые кристаллы длиной до 5 мкм различной толщины. При большем увеличении (рис. 12, з, приложение) видно, что имеются нитевидные кристаллы с гладкой поверхностью диаметром < 300 нм и кристаллы с негладкой поверхностью и диаметром $100\text{--}200$ нм. В продуктах также присутствуют игольчатые кристаллы, построенные из плоских кристаллитов, диаметр структуры составляет $0,25$ мкм, а длина ~ 4 мкм. Расстояние между кристаллитами < 100 нм. Согласно результатам СЭМ (рис. 12, д, приложение), промежуточные продукты состоят из пористых агломератов, построенных из частиц размером < 100 нм, игольчатых кристаллов различной толщины: от 50 нм до $0,5$ мкм. Присутствуют очень тонкие изогнутые нитевидные кристаллы < 20 нм в диаметре (рис. 12, е, приложение).

Промежуточные продукты горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома ($37,5\%$ мас.), как и предыдущие образцы, состоят из двух фракций частиц. Первая фракция представлена крупными агломератами с гладкой поверхностью, мелкими порами, выступающими ребрами, гранями и углами, с рельефом, похожим на скол (рис. 13, а, приложение), а в некоторых случаях рельеф образован дендритоподобными спеченными структурами (рис. 13, б, приложение). Вторая фракция состоит из мелких частиц (до 3 мкм). Это пористые структуры и игольчатые кристаллы (рис. 13, з, приложение). При большем увеличении (рис. 13, д, е, приложение) видно, что игольчатые кристаллы имеют

различную структуру: они могут быть гладкими, либо на их поверхности могут образовываться наноразмерные наросты. Обе структуры имеют диаметр ~ 100 нм и длину до 5 мкм. В небольшом количестве видны более короткие и тонкие изогнутые нитевидные кристаллы, в структуре которых можно выделить отдельные наноразмерные фрагменты. Пористые спеки, в свою очередь, при более детальном рассмотрении, состоят из сферических и сфероподобных частиц нанометрового диапазона. Под слоем мелкой фракции частиц выступают грани крупных (2–4 мкм) окристаллизованных частиц, имеющих углубления в виде рисок поперек оси кристалла размером 20 нм по всей его длине (рис. 13, в, приложение).

Образец дезагрегированных промежуточных продуктов горения смеси, содержащей 44,4 % мас. порошка хрома, отличается от предыдущих образцов тем, что в нем в меньшей степени представлена мелкая фракция (игольчатые кристаллы, спеки и частицы субмикронного и микронного размеров) (рис. 14, а, приложение). Основу продуктов горения составляют крупные агломераты с гладкой поверхностью (рис. 14, б, приложение). Агломераты состоят из кристаллитов с ярко выраженной огранкой (рис. 14, г, приложение). В отдельных случаях из кристаллитов начинают формироваться кристаллы вытянутой формы (рис. 14, б, е, приложение). Мелкая фракция продуктов горения представлена субмикронными агломератами и обломками игольчатых кристаллов длиной < 1 мкм (рис. 14, в, приложение). Спеки состоят из сфероподобных частиц диаметром 100–200 нм (рис. 14, д, приложение), частицы практически не имеют огранки.

При горении смеси НП алюминия с порошком хрома (80 % мас.) образуются агломераты, которые ранее не встречались для других смесей: крупные частицы с характерным размером 10 мкм покрыты пористым слоем продуктов, состоящих из агломератов размером < 5 мкм (рис. 15, а, приложение). Среди продуктов присутствуют сферические спеки и частицы диаметром < 8 мкм. Микронная и субмикронная фракция продуктов горения представлена в виде сфероподобных агломератов и частиц (рис. 15, б, приложение). В поровом пространстве между агломератами имеются игольчатые кристаллы длиной < 1 мкм и толщиной < 100 нм (рис. 15, в, приложение). В продуктах горения также присутствуют агломераты с гладкой поверхностью, на которой имеются сфероподобные структуры и частицы диаметром $< 0,3$ мкм (рис. 15, г, приложение). При большем увеличении видно, что игольчатые кристаллы имеют гладкую поверхность и толщину < 100 нм (рис. 15, д, приложение). В то же время заметно, что частицы диаметром $< 0,2$ мкм в различной степени спечены: часть частиц имеют точечные контакты, другие имеют форму гантели, некоторые из них приняли форму эллипса (рис. 15, е, приложение), что происходило в условиях недостаточно высоких температур.

5.8.3.3. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Согласно результатам измерений по методу БЭТ (табл. 5.11), площадь удельной поверхности продуктов горения составляла от 1,7 до 3,5 м²/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц < 1 мкм.

Таблица 5.11

Площадь удельной поверхности и пористость (объем и размер пор) дезагрегированных продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Характеристики дезагрегированных продуктов горения		
	Al	Cr	$S_{уд}$, м ² /г	V_n , мм ³ /г	\bar{a}_n , нм
24	71,4	28,6	3,55	13,84	15,59
	(полное горение)				
25	90,9	9,1	2,95	10,53	14,30
26	83,3	16,7	3,06	10,81	14,11
27	71,4	28,6	3,47	12,50	14,41
28	62,5	37,5	2,71	9,52	14,06
29	55,6	44,4	1,73	6,73	15,56
32	20,0	80,0	2,70	10,16	15,04

Измерение распределения частиц по условному диаметру осуществлялось с использованием прибора Mastersizer (Япония) (рис. 16, приложение). В качестве дисперсионной среды использовался этанол. Дезагрегированные продукты горения в зависимости от состава исходной смеси имеют различное распределение. Вид зависимости для образцов, содержащих 28,6 % мас. порошка хрома, с полным горением и с прерыванием горения практически одинаков: максимум частиц составляет 24,5 % в первом случае и 24,0 % во втором. Доли частиц с условным диаметром < 1 мкм для образца, полученного с прерыванием горения, и при полном горении практически одинаковы (75–77 %). При повышении содержания порошка хрома в исходной смеси с 9,1 до 28,6 % мас. незначительно уменьшается высота максимума в распределении частиц (с 25,5 до 24,3 %), а доля частиц с условным диаметром < 1 мкм остается постоянной (73–78 %). Вместе с тем, асимметрия максимума в распределении (правая ветвь) постоянно усиливалась. Распределение частиц образца, содержащего 37,5 % мас. порошка хрома в исходной смеси, заметно изменилось: максимум в распределении уменьшился до 21 %, но доля частиц с условным диаметром < 1 мкм практически не изменилась и составила 75 %. При содержании хрома 44,4 % мас. увеличилась доля частиц, соответствующих максимуму, до 24 %, как и доля час-

тиц с условным диаметром до 1 мкм – до 93 %. Продукты горения смеси, содержащей 80 % порошка хрома, характеризуются низкой дисперсностью: максимум распределения частиц приходится на 600 мкм. Для этой смеси продукты горения – спеченные частицы хрома. В смеси недостаточно алюминия, чтобы разогреть ее до высокой температуры и обеспечить условия протекания процессов окисления с участием газовой фазы.

Для расчета отношений $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Для сравнения эти соотношения были определены для продуктов сгорания и промежуточных продуктов горения НП алюминия без добавок: отношения $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ практически одинаковы – 3,2 и 2,9, а отношение $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ – 2,2 и 1,6, соответственно (рис. 5.26).

Проведенные исследования показали, что продукты горения смесей НП алюминия с порошком хрома после разрушения спеков являются слабо связанными кристаллами различных фаз. Продукты на 70–80 % представляют собой частицы с условным диаметром < 1 мкм, т. е. являются субмикронными порошками.

5.8.3.4. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Согласно РФА (рис. 17, приложение), состав продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома представлен следующими фазами: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), несгоревшие металлы (Al^0 и Cr^0) и интерметаллид состава (Al_8Cr_5). Наиболее интересен факт присутствия нитридов хрома (Cr_2N , CrN), что свидетельствует о явлении связывания азота воздуха d-элементом VI группы, которое было обнаружено впервые.

Для расчета отношений $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Для сравнения эти соотношения были определены для продуктов сгорания и промежуточных продуктов горения НП алюминия без добавок: отношения $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ практически одинаковы – 3,2 и 2,9, а отношение $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ – 2,2 и 1,6, соответственно (рис. 5.26).

Добавка порошка хрома (9,1 % мас.) приводит к значительному росту обоих отношений: отношение $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ – до 5,0, а отношение $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ – до 3,2 раза. При увеличении содержания порошка хрома в исходной смеси оба отношения изменяются симбатно, проходя через максимум: $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$, а $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N} = 4,5$ раза. При содержании порошка хрома в исходной смеси 44,4 % мас. оба соотношения уменьшаются, приближаясь по величине к соотношениям, равным 2,8 и 1,9, соответственно.

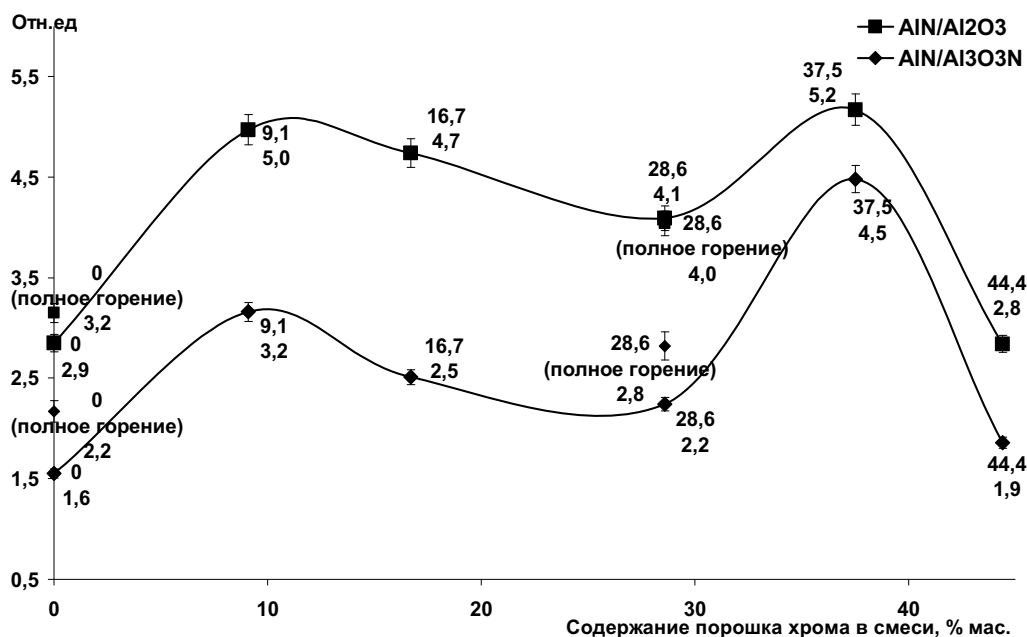


Рис. 5.26. Зависимости соотношений нитрид алюминия / оксид алюминия и нитрид алюминия / оксинитрид алюминия в продуктах горения от исходного состава смесей

5.8.4. Обработка продуктов горения водой

Известно, что нитрид алюминия и остаточный алюминий взаимодействуют с водой. Продукты горения формируются в условиях теплового взрыва и содержат метастабильные фазы, характеризующиеся высокой реакционной способностью. Вместе с тем, образующиеся нитрид алюминия и нитриды хрома сохраняются в воздухе при высоких температурах в процессе охлаждения (1800–600 °С) продуктов горения. Поэтому интерес представляло изучение устойчивости нитридов к воде и водным растворам.

5.8.4.1. Фазовый состав продуктов взаимодействия с водой

Исходный состав продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) представлен на рис. 5.27.

Необходимо отметить, что в состав промежуточных продуктов входят следующие фазы: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия, нитриды хрома, остаточные металлы и интерметаллид Al_8Cr_5 , которые проявляют различную реакционную способность по отношению к воде. На рис. 5.28 представлены продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой полученного при горении в стальном тигле образца смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.).

Продукты взаимодействия с водой были получены при взаимодействии образца с дистиллированной водой в течение 48 ч. Наблюдалось

выделение газообразного аммиака и образование взвеси белого цвета. Взвесь отделяли методом декантации, а осадок подвергали РФА (рис. 5.28). Необходимо отметить, что фазовый состав оставшегося после взаимодействия с водой осадка мало изменился, поэтому интерес представляло изучение взаимодействия продуктов горения с водным раствором щелочи (NaOH, 2 н).

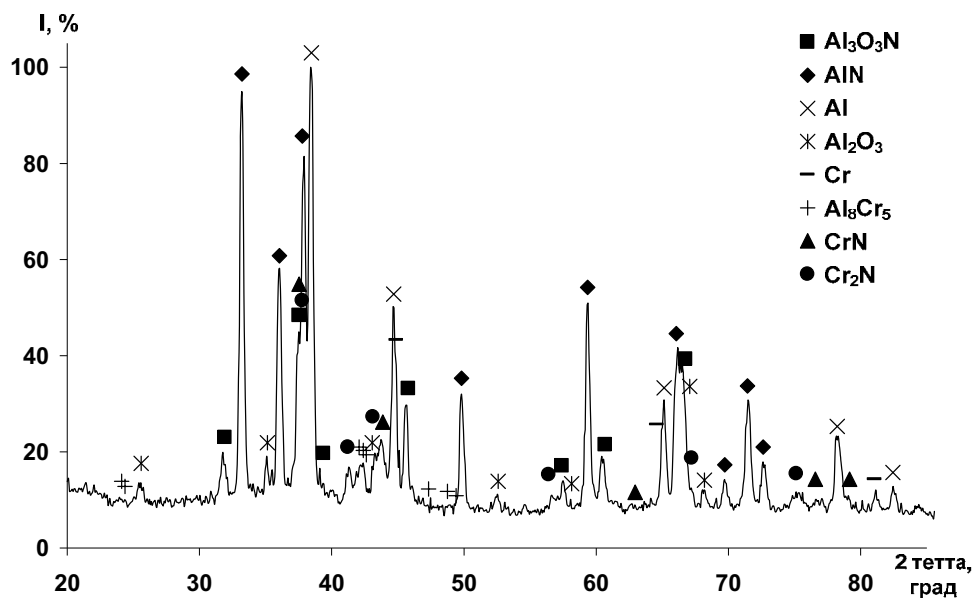


Рис. 5.27. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (горение в стальном тигле)

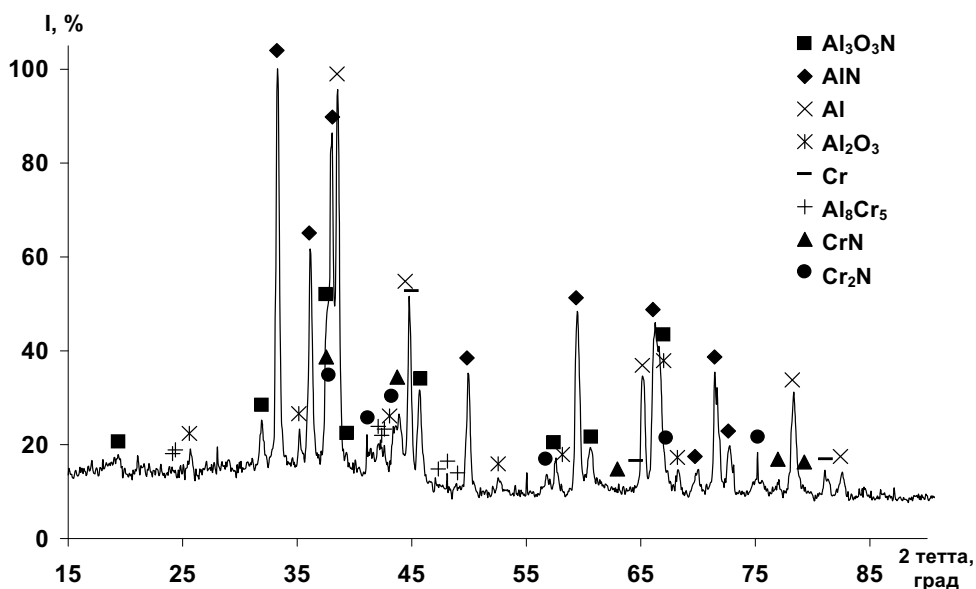


Рис. 5.28. Продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой образца, полученного при горении в стальном тигле смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)

5.8.4.2. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью

Непрореагировавший с водой осадок (рис. 5.28) был смешан с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась в течение 48 ч при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и исследован с помощью РФА (рис. 5.29).

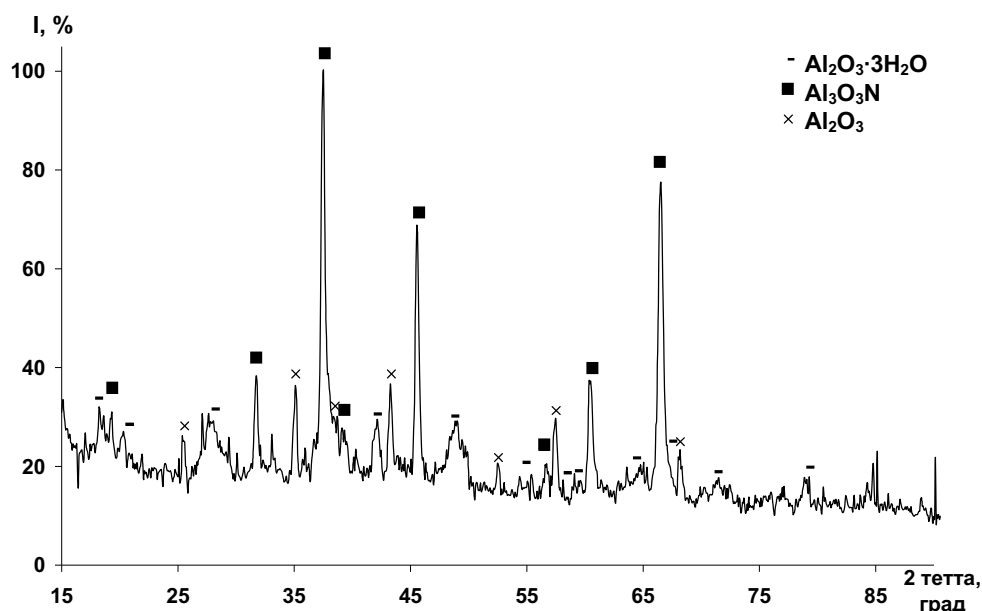


Рис. 5.29. Продукты взаимодействия в растворе щелочи осадка, обработанного водой (исходная смесь НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.))

После обработки щелочью произошли существенные изменения фазового состава: основной фазой является оксинитрид алюминия, в качестве примеси сохранилась фаза альфа-оксида алюминия и появилась фаза β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ как результат неполного отделения суспензии от осадка.

Таким образом, наиболее устойчивым продуктом по отношению к воде в щелочной среде является оксинитрид $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, который может быть отделен от остальных продуктов горения и использован для приготовления оксинитридной керамики.

5.8.5. Получение спеченных образцов и их характеристики

Из нитридсодержащих керамических субмикронных порошков с добавкой 3 % мас. НП никеля как связки были получены спеченные образцы методом горячего прессования (среда – азот, температура – 1600 °С, давление прессования – 40 МПа, время спекания при максимальной температуре – 20 мин). Для спекания был выбран прекурсор с высоким содержанием нитрида алюминия на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.).

5.8.5.1. Характеристики спеченных образцов

Полученный горячим прессованием цилиндрический образец был отшлифован и отполирован с использованием алмазной пасты. Измерение микротвердости образца проводилось по стандартной методике [11] с помощью микротвердомера ПМТ-3 (табл. 5.12).

Таблица 5.12

Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) (5 измерений)

Изм.	H , кг/мм ²	H , МПа	H_{cp} , кг/мм ²	H_{cp} , МПа
1	885,8	8857,9	967,5 ± 216,2	9675,4 ± 2162,3
2	859,5	8595,4		
3	1323,2	13232,1		
4	765,4	7654,2		
5	1003,8	10037,7		

Согласно проведенным измерениям, хромсодержащий спеченный образец характеризовался высокой микротвердостью – 9,7 ГПа (табл. 5.12), а его кажущаяся плотность составила приблизительно 3,0 г/см³. Образец неэлектропроводен (электрическое сопротивление > 10⁴ Ом).

При спекании в вакууме промежуточных продуктов горения этой же смеси (16,7 % мас. порошка хрома) с добавкой 3 % мас. НП никеля был получен более пористый материал с кажущейся плотностью 2,0 г/см³. При спекании в вакууме прекурсора с более высоким содержанием остаточных металлов, полученного при горении в стальном тигле исходной смеси того же состава (16,7 % мас. порошка хрома), был получен образец с кажущейся плотностью 1,9 г/см³. Оба образца неэлектропроводны (электрическое сопротивление > 10⁴ Ом).

5.8.5.2. Структура поверхности спеченных образцов

После шлифовки и полировки поверхность спеченного образца была гладкой и однородной, размер пор < 0,5 мкм. После травления в дунормальном растворе соляной кислоты, согласно данным СЭМ (рис. 18, приложение), в поверхности образовались более крупные поры (до 30 мкм) за счет удаления растворимых в кислоте фаз. Внутри пор обнаруживаются кристаллиты, характерный размер которых составляет ~ 1 мкм. В поверхности имеются плотные включения до 10 мкм.

В табл. 5.13 представлен элементный состав поверхности спеченного образца после травления дунормальным раствором соляной кислоты.

Согласно результатам РФЭС, образец обогащен алюминием (и его соединениями): его содержание достигает 95 %. Никелевая связка практически не растворилась в соляной кислоте: содержание никеля (3,5 %) близко к исходному, введенному в прекурсор количеству – 3 % мас. Наличие хлора в образце обусловлено образованием нерастворимых хлоридов при травлении в соляной кислоте. Снижение содержания хрома по отношению к исходной смеси связано с высокой реакционной способностью присутствующего в продуктах горения интерметаллида Al_8Cr_5 (рис. 17, приложение). Наличие примесей железа и кремния обусловлено взаимодействием со стальной подложкой при горении и с кремниевой пропиткой пресс-формы при горячем прессовании, соответственно. Химический состав поверхности образца как композиционного материала неравномерен: имеются включения (рис. 18, приложение), обогащенные алюминием (95 %) и хромом (50 % и 30 %) (табл. 5.13).

Таблица 5.13

Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.					
	Al	Si	Cl	Fe	Cr	Ni
Площадка	90,09	0,09	0,65	0,47	5,22	3,48
Зерно 1	95,25	0,00	0,53	0,38	2,68	1,16
Зерно 2	45,84	1,45	0,72	0,00	50,06	1,93
Зерно 3	59,00	0,98	0,90	1,27	30,15	7,70

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что, благодаря высокой скорости окисления НП алюминия (пороговый процесс) и большому тепловому эффекту ($\Delta H^0 = -837$ кДж/моль) в смесях с порошками d-элементов, он играет роль энергетической добавки, параметры химической активности которой определены по данным ДТА.

В ходе исследования определены характеристики горения НП алюминия в воздухе – изменение температуры и интенсивности свечения в зависимости от времени горения. На высокотемпературной стадии (2200–2400 °С) происходят колебательные процессы – повышение и понижение интенсивности свечения, обусловленные особенностями химического связывания азота воздуха, формирования и стабилизации нитрида алюминия. Экспериментально установлено, что соотношение AlN / Al_2O_3 для промежуточных и конечных продуктов горения в возду-

хе НП алюминия практически одинаково и составляет 2,9–3,2. Определены параметры химической активности смесей НП алюминия с порошком хрома. Температура начала окисления проходит через максимум (556 °С). Для НП алюминия без добавок и для порошка хрома температура начала окисления совпадает (450 °С). Степень окисленности с увеличением содержания порошка хрома в смеси уменьшается. Она достигает максимального значения для НП алюминия без добавок – 63,8 % и минимального (для порошка хрома без добавок) 28,9 %. Аналогично уменьшаются максимальная скорость взаимодействия и тепловой эффект химических процессов.

Определены морфологические характеристики спеков, образующихся в процессе синтеза сжиганием в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Спекы характеризуются высокой пористостью и низкой механической прочностью и состоят из более мелких агломератов (0,5–3 мкм) – продуктов горения НП алюминия, – из крупных (до 100 мкм) частиц с гладкой рельефной поверхностью – продуктов спекания – и кристаллизации первичных частиц порошка хрома, из нитевидных и игольчатых кристаллов, сформировавшихся в поровом пространстве агломератов. Соотношение между частицами зависит от содержания порошка хрома в смеси с НП алюминия. Например, содержание нитевидных и игольчатых кристаллов уменьшается с ростом содержания порошка хрома в смеси.

Дезагрегированные продукты синтеза нитридсодержащих КМ сжиганием в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома представлены в основном в виде частиц без огранки (< 1 мкм). Для всех образцов характерно образование крупных частиц с гладкой поверхностью, с ребрами и гранями, на поверхности которых присутствуют мелкие агломераты (< 1 мкм). Для образцов с добавкой от 9,1 до 44,4 % мас. порошка хрома в порах между агломератами присутствуют короткие игольчатые кристаллы длиной до 7 мкм и толщиной < 0,5 мкм. Спекы, полученные при горении смеси НП алюминия с 80 % порошка хрома, практически не содержат игольчатых кристаллов. В их структуре обнаружено несколько небольших областей, в порах которых присутствуют игольчатые кристаллы длиной < 1 мкм и толщиной < 0,1 мкм. При полном горении смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.) образуются пластинчатые кристаллы, спеченные в крупные частицы (20–100 мкм). В небольших количествах присутствуют игольчатые кристаллы < 2 мкм в длину. Мелкие частицы (< 1 мкм) имеют огранку, практически отсутствуют частицы округлой формы. При полном горении более длительное время продукты находятся при высокой температуре, поэтому частицы успевают сформировать грани и ребра.

Согласно экспериментально полученному распределению, 95 % частиц имеют условный диаметр < 1 мкм. Лишь образец, полученный из смеси

с 80 % мас. порошка хрома, характеризуется 70–80 % частиц < 1 мкм. Таким образом, дезагрегированные продукты являются субмикронными.

Впервые в условиях горения в воздухе синтезированы нитриды хрома (Cr_2N , CrN) – нитриды d-элемента VI группы.

Изучена устойчивость промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) к воде и к водному раствору щелочи NaOH (2 н). После сорокавосемичасового взаимодействия с водой сохранились все исходные фазы: 100%-й рефлекс принадлежал фазе нитрида алюминия. Сохранение фаз при растворении косвенно подтверждает, что продукты представляют собой композиты, в которых происходит капсулирование одних фаз более устойчивыми другими фазами. После обработки щелочью в осадке остался практически один оксинитрид алюминия, остальные фазы присутствовали в следовых количествах.

На основании полученных результатов предлагается для приготовления спеченных изделий из продуктов использовать метод горячего прессования в среде азота (температура – 1600 °С, давление прессования – 40 МПа, время спекания при максимальной температуре – 20 мин). Получен спеченный материал, имеющий высокую микротвердость – 9,7 ГПа.

5.9. Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе

Молибден по химическим свойствам значительно отличается от хрома. Если для хрома наиболее устойчивой степенью окисления является +3, то для молибдена +6. Кристаллическая решетка хрома (ОЦК) является жесткой и характеризуется небольшим свободным объемом. Молибден кристаллизуется также в ОЦК, но радиус атома больше, чем у хрома. При действии газообразного аммиака на порошок молибдена при 800 °С образуются соединения-включения – нитриды молибдена Mo_2N и MoN . Эти соединения имеют металлическую химическую связь и проводят электрический ток. В кристаллической решетке MoN атомы азота находятся в центре треугольных призм, образованных шестью атомами молибдена, и каждый атом молибдена окружен шестью атомами азота. В кубической гранцентрированной решетке нитрида Mo_2N атомы азота расположены в октаэдрических пустотах.

5.9.1. Характеристики исходного нанопорошка молибдена

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, условия получения которого представлены в разделе 5.8.1. НП молибдена также получали с помощью электрического взрыва молибденового проводника при следующих условиях и параметрах:

- зарядное напряжение емкостного накопителя энергии (U_0) – 12,4 кВ;

- емкость накопителя энергии (C) – 2,25 мкФ;
- индуктивность разрядного контура установки (L) – 0,04 мкГ;
- длина взрываемого проводника (l) – 60 мм;
- диаметр взрываемого проводника (d) – 0,3 мм;
- удельная энергия, введенная в проводник (e/e_c) – 0,61;
- удельная энергия дуговой стадии разряда (e_d/e_c) – 0,61;
- среда – аргон;
- давление среды – $1,5 \cdot 10^5$ Па.

НП молибдена (рис. 5.30) состоит из частиц неправильной формы, которые образовались путем спекания более мелких частиц. Фрагменты спеков имеют размер 0,05–0,40 мкм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляет 5,4 м²/г.

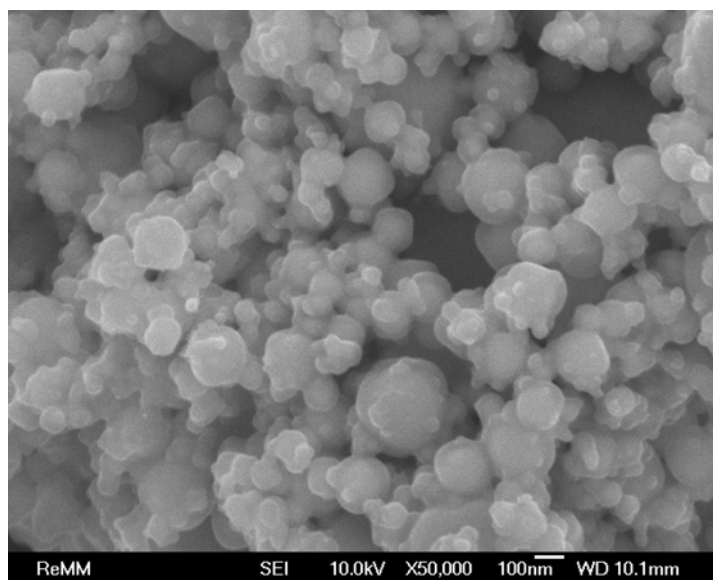


Рис. 5.30. Микрофотография НП молибдена

При нагревании НП молибдена (рис. 5.31) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами 441 и 472 °С, что сопровождается увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупная фракция.

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

На термограмме НП молибдена при температуре ~ 300°С наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протека-

нием релаксационных процессов в структуре наночастиц, что для НП молибдена обнаружено впервые.

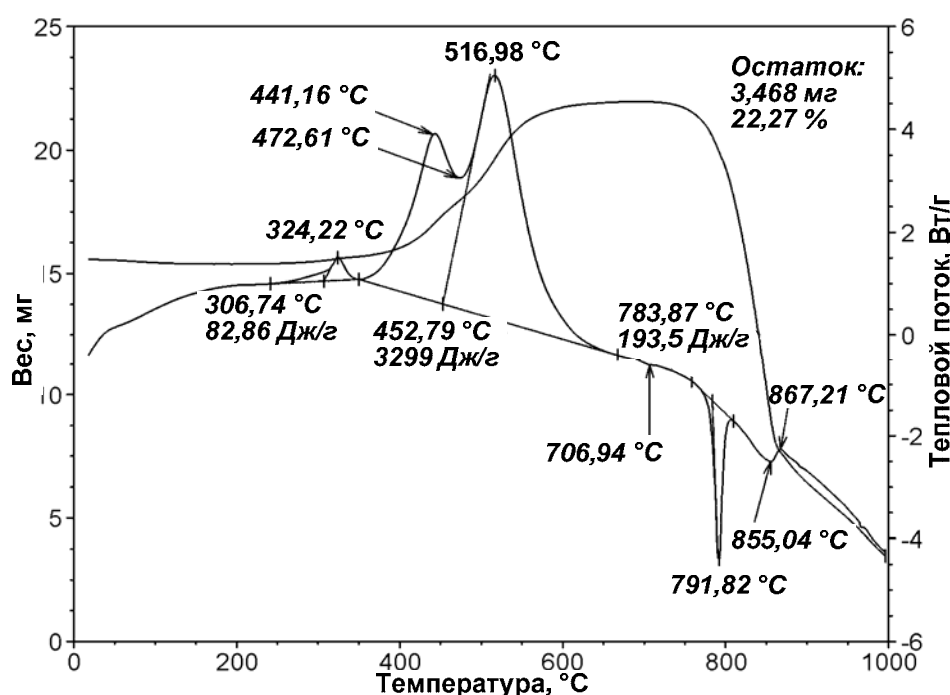


Рис. 5.31. Термограмма исходного НП молибдена

По результатам ДТА были рассчитаны параметры химической активности НП молибдена:

- температура начала окисления смесей ($T_{н.о}$) – 350 °С;
- степень окисленности (α) – 42,3 %;
- максимальная скорость окисления (V_{max}) – 0,007 % мас./с;
- удельный тепловой эффект (ΔH) – 3299 Дж/г).

5.9.2. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Исследуемые смеси (табл. 5.14) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки их устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

Термограмма НП молибдена рассмотрена в разделе 5.9.1. С добавлением 20 % мас. НП алюминия (рис. 17, ж, приложение) первый максимум окисления НП (420–440 °С) становится менее выраженным. При разбавлении НП молибдена НП алюминия уменьшается также первый экзотермический эффект (при 300 °С) до 77 Дж/г.

С дальнейшим увеличением содержания НП алюминия до 44,4 % мас. (рис. 17, е, приложение) и 37,5 % мас. (рис. 17, д, приложение) экзотер-

фект при 300 °С снижается до 40 и 20 Дж/г, соответственно. В целом, термограмма по виду близка к термограмме НП молибдена, в то же время первый максимум окисления вырождается, а второй – увеличивается. Кроме того, происходит выделение тепла с максимумом при 740 °С. При содержании НП алюминия > 50 % мас. (рис. 17, а–е, приложение) на термограммах при 650 °С присутствует эндотермический экстремум плавления алюминия.

Таблица 5.14

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

№ обр.	Состав образца, % мас.		$T_{н.о.}$, °С	α , %	V_{max} , % мас./с	ΔH , Дж/г
	Al	Mo				
7	100,0	0,0	450	63,8	0,130	4995
19	90,9	9,1	400	52,5	0,130	4265
20	83,3	16,7	380	42,8	0,080	4612
21	71,4	28,6	370	20,3	0,020	4020
22	62,5	37,5	360	50,7	0,010	3775
23	55,6	44,4	355	50,1	0,010	3827
31	20,0	80,0	350	42,4	0,010	2938
8	0,0	100,0	350	42,3	0,007	3299

При содержании НП молибдена < 30 % мас. (рис. 1, а–г, приложение) термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 %, соответственно, для НП алюминия).

На основе данных термического анализа (рис. 1, а–г, приложение) и расчетов были определены параметры химической активности (табл. 5.14).

Параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления (V_{max} , % мас./с) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1200 °С степень окисленности (α , %) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок, и проходит через минимум (20,3 %) для образца 21. Что касается величины удельного теплового эффекта (ΔH , Дж/г), то для смесей он меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом ΔH с увеличением добавки НП молибдена уменьшается.

Следует отметить, что для НП и их смесей не наблюдалось признаков пирофорности, и это обеспечивает безопасные условия при работе со сме-

сями. По данным РФА, НП молибдена состоит из одной фазы – альфа-молибдена (α -Mo). Оксидная оболочка на частицах исследуемых НП составляет 2–10 нм, и на частицах молибдена ее толщина не превышает 4 нм. В то же время в условиях ЭВП и при пассивировании возможно спекание наночастиц, что заметно на электронномикроскопической фотографии, но и в таком состоянии НП характеризуются высокой дисперсностью ($S_{уд} = 5–6 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой реакционной способностью (табл. 5.14).

5.9.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 5.14) были подожжены в воздухе согласно принятой в работе [24] методике. Процесс горения в воздухе НП молибдена протекает медленно, с низкой степенью превращения при невысоких температурах. Горение смесей было прервано при температуре $> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Один контрольный образец, содержащий 28,6 % мас. НП молибдена, сгорал до конца.

5.9.3.1. Характеристики спеков

После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков отделяли неразрушенные фрагменты и исследовали их характеристики с помощью РЭМ (рис. 18–23, приложение) и РФЭС (табл. 5.15).

Таблица 5.15

Элементный состав поверхности спеков промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Элементный состав поверхности спеков, % мас.		
	Al	Mo	Al	Mo	Fe
18	71,4 (полное горение)	28,6	87,51	11,75	0,74
19	90,9	9,1	97,62	2,29	0,09
20	83,3	16,7	91,37	7,66	0,97
21	71,4	28,6	84,48	15,52	0,00
22	62,5	37,5	87,71	12,29	0,00
23	55,6	44,4	77,26	22,00	0,74

Согласно микрофотографиям, промежуточные продукты горения смесей НП алюминия и молибдена представляли собой пористые структуры, состоящие из спеков различной морфологии. В промежуточных продуктах образца, содержащего 9,1 % мас. НП молибдена,

пористые структуры состояли из пучков нитевидных кристаллов толщиной 0,1–0,5 мкм и длиной до 20 мкм (рис. 19, приложение).

С увеличением содержания НП молибдена в исходном образце (16,7 % мас.) основу пористых спеков промежуточных продуктов его горения также составляли нитевидные кристаллы такой же структуры, среди которых видны микронные включения неправильной формы (рис. 20, приложение).

При переходе к добавке 28,6 % мас. НП молибдена в исходную смесь спек получается более цельным и состоит из пластинчатых кристаллов, в то же время в нем практически отсутствуют нитевидные кристаллы (рис. 21, приложение).

Образец промежуточных продуктов горения смеси, содержащей 37,5 % мас. НП молибдена, также характеризуется более высокой прочностью. В данном образце наряду с пластинчатыми кристаллами присутствуют нитевидные, отличные по морфологии от предыдущих образцов: это более короткие и изогнутые нити (рис. 22, приложение).

На микрофотографиях образца, содержащего в исходной смеси 44,4 % мас. НП молибдена, присутствуют спеки различной пористости и прочности, образованные спеченными окисленными частицами исходных НП (рис. 23, приложение).

В продуктах образца с полным сгоранием (28,5 % мас. НП молибдена в исходной смеси) обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы. По структуре они представляют собой длинные (до 100 мкм) нити, на которые осаждены перпендикулярно их росту более мелкие кристаллы, образующие объемные сгустки (рис. 18, приложение).

5.9.3.2. Характеристики дезагрегированных продуктов

Полученные продукты горения представляли собой легкоразрушаемые спеки, которые были дезагрегированы в ступе и исследованы с помощью СЭМ (рис. 26–32, приложение).

Дезагрегированные продукты полного горения смеси НП алюминия с НП молибдена (28,6 % мас.) представляют собой пористые спеки, построенные из агломератов с характерным размером 1–3 мкм. Имеются менее пористые плоские структуры, не имеющие огранки, размером до 10 мкм. При большем увеличении (10000 раз) в структуре агломератов наблюдаются ограненные фрагменты с гладкой поверхностью. Между этими частицами имеются трещины, а на поверхности присутствуют агломераты с характерным размером < 1 мкм и игольчатые кристаллы длиной также до 1 мкм. Игольчатые кристаллы и мелкие агломераты, по-видимому, с поверхностью не связаны (не спечены). При увеличении в 50000 раз вид-

ны окристаллизованные направленные структуры, в которых имеются мелкие поры (< 100 нм). Наряду с рыхлыми агломератами (размером $0,5$ мкм), имеются фрагменты с гладкой поверхностью, их огранка не выражена. Имеются также игольчатые кристаллы толщиной < 100 нм и множество мелких частиц с характерным размером также 100 нм.

Дезагрегированные промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с НП молибдена ($9,1$ % мас.) представляют собой структуру, построенную из более мелких (< 3 мкм) агломератов. Ограниченных частиц не наблюдается, имеются отдельные игольчатые кристаллы. В отличие от продуктов полного горения, отсутствуют фрагменты с гладкой поверхностью. В то же время в структуре спека присутствуют области, состоящие из больших фрагментов, характеризующихся гладкой поверхностью с ребрами и трещинами, имеются поры < 1 мкм. При большем увеличении (10000 раз) видно, что спек построен из мелких частиц и агломератов < 1 мкм, частицы огранки не имеют. На поверхности видны отдельные нитевидные кристаллы, имеются также отдельные фрагменты размерами < 3 мкм. Следует отметить, что игольчатых кристаллов очень мало. Видно, что частицы делятся на два характерных размера: от $0,3$ до $1,0$ мкм и частицы $< 0,2$ мкм. Редко встречающиеся в структуре спеков игольчатые кристаллы имеют диаметр < 100 нм и длину до $1,5$ мкм. Даже при таком увеличении не обнаруживаются ограненные частицы. В структуре спека присутствуют частицы с гладкой поверхностью, характеризующиеся неплоским рельефом: имеются ребра и несформировавшиеся грани. Размеры таких частиц составляют несколько микрометров. При большем увеличении (50000 раз) видно, что поверхность игольчатых кристаллов неоднородна: имеются выступы в виде наростов, а также ограненные частицы 200 – 300 нм.

Согласно обзорным микрофотографиям (рис. 28, *а*, приложение), в дезагрегированных промежуточных продуктах горения смеси НП алюминия с НП молибдена ($16,7$ % мас.) присутствуют пористые спекы, состоящие из более мелких спеков с размерами ~ 3 мкм. На отдельных участках спека присутствуют нитевидные кристаллы длиной < 10 мкм. Ограниченные кристаллы отсутствуют. При большем увеличении в структуре спеков обнаруживаются области с высоким содержанием игольчатых кристаллов различной толщины (< 300 нм) и длиной до 10 мкм. Между нитевидными кристаллами в структуре спека имеются рыхлые агломераты (~ 1 мкм), построенные из более мелких частиц (рис. 28, *б*, приложение). В то же время имеются крупные частицы (~ 10 мкм) с гладкой поверхностью, построенные из плоских кристаллитов и имеющие поры и трещины (рис. 28, *в*, приложение). Согласно рис. 28, *г* (приложение), нитевидные кристаллы заполняют объем агло-

мерата (многослойные кристаллы). Толщина нитевидных кристаллов – $< 0,3$ мкм, а длина превышает 10 мкм. Одновременно имеются продукты горения, представляющие собой частицы с гладкой поверхностью с характерным размером < 1 мкм (рис. 28, *д*, приложение). Дальнейшее увеличение показало, что имеются короткие (измельченные) игольчатые кристаллы толщиной < 50 нм, а также в небольшом количестве сферические частицы диаметром ~ 100 нм.

В сравнении с предыдущим составом смеси, продукты, полученные при неполном горении смеси НП алюминия с НП молибдена (28,6 % мас.), являются более пористыми и состоят из обособленных, более мелких агломератов (рис. 29, *а, в*, приложение). В то же время в дезагрегированных продуктах имеются слоистые частицы размером ~ 10 мкм и кристаллы вытянутой формы (длина > 50 мкм, толщина < 7 мкм) с огранкой. Вероятно, что такие кристаллы выросли из расплава при его истечении из зоны синтеза (горения) (рис. 29, *б*, приложение). На микрофотографии (рис. 29, *д*, приложение) видно, что такие кристаллы имеют плоские грани с ребристой поверхностью. Внутри порового пространства спека видны отдельные игольчатые кристаллы длиной ~ 1 мкм (рис. 29, *г, ж*, приложение). В виде спека в продуктах имеются плоские структуры, состоящие из фрагментов без огранки (рис. 29, *е*, приложение). Внутри пористых структур спека обнаруживаются сферические частицы с гладкой поверхностью диаметром < 1 мкм и присутствуют отдельные игольчатые кристаллы (рис. 29, *з, и*, приложение). В пространстве между агломератами имеются короткие (измельченные) игольчатые кристаллы и сфероподобные частицы диаметром < 1 мкм (рис. 29, *к, л*, приложение).

На обзорной микрофотографии (рис. 30, *а*, приложение) видно, что при неполном горении смеси, содержащей 37,5 % мас. НП молибдена, в сравнении с образцом, содержащим 28,6 % мас. НП молибдена в исходной смеси, синтезирован более однородный по структуре материал, содержащий на поверхности отдельные игольчатые кристаллы длиной ~ 10 мкм. Спеки построены из пористых фрагментов размером < 3 мкм (рис. 30, *б*, приложение). При большем увеличении (рис. 30, *в*, приложение) видно, что спеки внутри пор содержат паутинообразные (разнонаправленные) кристаллы. В то же время видно, что нитевидные кристаллы соединены с пористыми структурами (~ 1 мкм), на фото (рис. 30, *г*, приложение) игольчатые кристаллы направлены из отдельных агломератов. Кроме неограниченных и агломерированных частиц, имеются сфероподобные частицы диаметром < 2 мкм (рис. 30, *д*, приложение).

Продукты, полученные при неполном горении образца, содержащего 44,4 % мас. НП молибдена, характеризуются высокой пористо-

стью и однородностью по размерам фрагментов, из которых построен агломерат (рис. 31, *а, б*, приложение). Ограниченные частицы отсутствуют. Возможно, что поверхность агломератов в основном построена из продуктов горения НП алюминия, а внутри агломератов присутствуют продукты горения НП молибдена. Действительно, согласно РФЭС (табл. 5.15), поверхность продуктов обеднена молибденом. При большем увеличении (рис. 31, *в, г*, приложение) видно, что большие спеки состоят из мелких рыхлых частиц размером < 2 мкм. Имеются сфероподобные структуры, отдельные игольчатые кристаллы, но отсутствуют ограниченные частицы. Согласно микрофотографиям (рис. 31, *д, е*, приложение), основу спека составляют наноразмерные частицы, в отдельных случаях спекшиеся в микронные агломераты. Частицы сохранили размер исходных НП металлов, но утратили сферическую форму.

В сравнении с предыдущими образцами, дезагрегированные продукты, полученные при неполном горении образца, содержащего 80 % мас. НП молибдена, представлены более однородными по размерам фрагментами, имеются отдельные игольчатые кристаллы (рис. 32, *а, б*, приложение). При большем увеличении (рис. 32, *в, г*, приложение) видно, что основу дезагрегированных продуктов составляют наноразмерные кристаллиты со слабо выраженной огранкой. Имеются явные признаки спекания частиц (перешейки между ними) в микронные агломераты (рис. 32, *д, е*, приложение). Большая часть агломератов имеют гладкую поверхность и представляют собой спеченные плоские кристаллиты с неровными краями.

5.9.3.3. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Согласно методу БЭТ (табл. 5.16), площадь удельной поверхности продуктов горения составляла $2,3\text{--}4,35$ м²/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц < 1 мкм.

Измерение распределения частиц по условному диаметру осуществлялось с использованием прибора Mastersizer (Япония) (рис. 33, приложение). При полном горении смеси Мо (28,6 % мас.) максимум частиц соответствует условному диаметру частиц 1,25 мкм, причем доля таких частиц составляет 17 %. Частицы диаметром < 1 мкм отсутствуют. В отличие от смесей Cr–Al продукты, полученные при остановке горения, более дисперсны. Максимум частиц приходится на диаметр 0,6 мкм и составляет 20 %. Видно, что распределение бимодально: второй максимум соответствует диаметру частиц 0,9–1,0 мкм. Доля частиц, диаметр которых < 1 мкм, составляет 55 %. Продукты горения смеси Мо (9,1 % мас.) имеют повышенную дисперсность с величиной максимума

22 %, приходящегося на диаметр 0,14 мкм. Доля частиц с условным диаметром < 1 мкм составляет 95 %. Увеличение содержания молибдена в смесях до 16,7 и 28,6 % мас. приводит к сужению максимума зависимости и к появлению второй моды. Максимальные значения в распределении соответственно равны 21, 23 и 20 %, а доля частиц с условным диаметром < 1 мкм снижается, соответственно, с 95, 75 и до 55 %. Для продуктов горения смеси Мо (37,5 % мас.) эта тенденция сохранилась: доля частиц диаметром < 1 мкм составляет 78 %, максимальное значение в распределении частиц по условному диаметру составляет 20,5 %, оно приходится на диаметр, равный 0,12 мкм (для предыдущих образцов 0,15; 0,12 и 0,14 мкм, соответственно).

Таблица 5.16

*Площадь удельной поверхности и пористость
(объем и размер пор) дезагрегированных продуктов горения
в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена*

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Характеристики дезагрегированных продуктов горения		
	Al	Mo	$S_{уд}$, м ² /г	V_n , мм ³ /г	\bar{a}_n , нм
18	71,4 (полное горение)	28,6	4,35	23,61	21,70
19	90,9	9,1	2,78	10,37	14,92
20	83,3	16,7	2,93	11,08	14,73
21	71,4	28,6	3,17	11,63	14,69
22	62,5	37,5	3,34	12,71	14,37
23	55,6	44,4	3,80	13,54	14,25
31	20,0	80,0	2,26	7,85	13,89

Продукты горения смеси Мо (44,4 % мас.) характеризуются ярко выраженной третьей высокодисперсной модой с максимумом 0,15 мкм. Следующая мода соответствует в максимуме диаметру частиц 0,135 мкм, и к ней примыкает неразрешенная мода менее дисперсных частиц. Доля частиц с условным диаметром < 1 мкм составляет 70 %.

Увеличение содержания молибдена до 80 % мас. привело к новому виду функции распределения частиц, характеризующейся двойным максимумом, середина которого приходится на диаметр частиц, равный 0,12 мкм. Кроме того, на распределении частиц имеется размытый максимум в диапазоне диаметров 1,5–4,0 мкм. Необходимо отметить, что доля частиц максимального диаметра составляет 19 %, а доля частиц диаметром < 1 мкм приближается к 95 %.

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

5.9.3.4. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена

По данным РФА (рис. 34, приложение), во всех продуктах горения (шихтах) присутствует несгоревший молибден, в т. ч. и в образце при полном его сгорании. С увеличением содержания алюминия растет относительное содержание нитрида алюминия: без учета коэффициентов рассеяния рентгеновского излучения для состава «алюминий – молибден (16,7 % мас.)» 100%-е рефлекс нитрида алюминия и молибдена сравнимы по интенсивности, для смеси «алюминий – молибден (9,1 % мас.)» рефлекс нитрида алюминия имеет интенсивность 100 %, а рефлекс молибдена – только 80 %. Во всех шихтах присутствуют одинаковые кристаллические фазы: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия (Al₃O₃N), альфа-оксид алюминия (α-Al₂O₃), молибдат алюминия (Al₂(MoO₄)₃) и остаточные металлы (Al⁰ и Mo⁰). Соотношение фаз в зависимости от состава исходных смесей изменяется. В то же время ни в одном образце шихты оксиды молибдена не обнаружены. Также в продуктах горения смесей «молибден – алюминий» не образуются интерметаллиды.

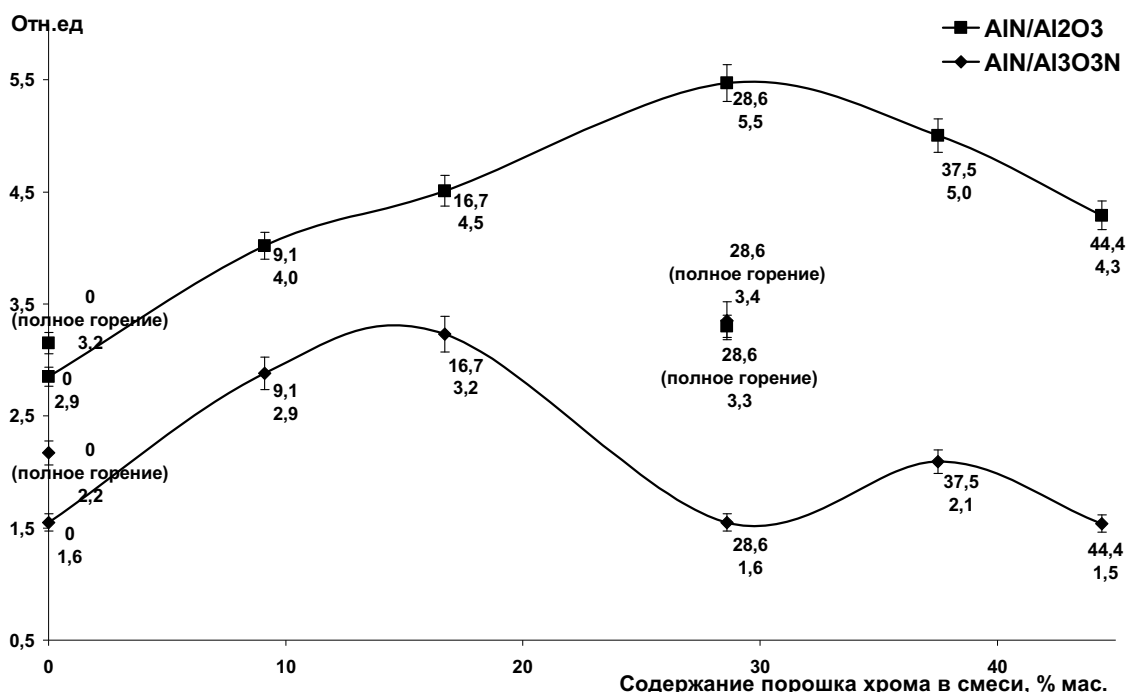


Рис. 5.32. Зависимости соотношений нитрид алюминия / оксид алюминия и нитрид алюминия / оксинитрид алюминия в продуктах горения от исходного состава смесей

Для расчета отношений $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена (рис. 5.32).

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

5.9.4. Обработка продуктов горения водой

Для изучения устойчивости различных фаз, входящих в состав промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с НП молибдена, к воде и растворам щелочей был выбран один образец для проведения реакции взаимодействия с водой.

5.9.4.1. Фазовый состав продуктов взаимодействия с водой

Исходный состав продуктов горения смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.) представлен на рис. 5.33.

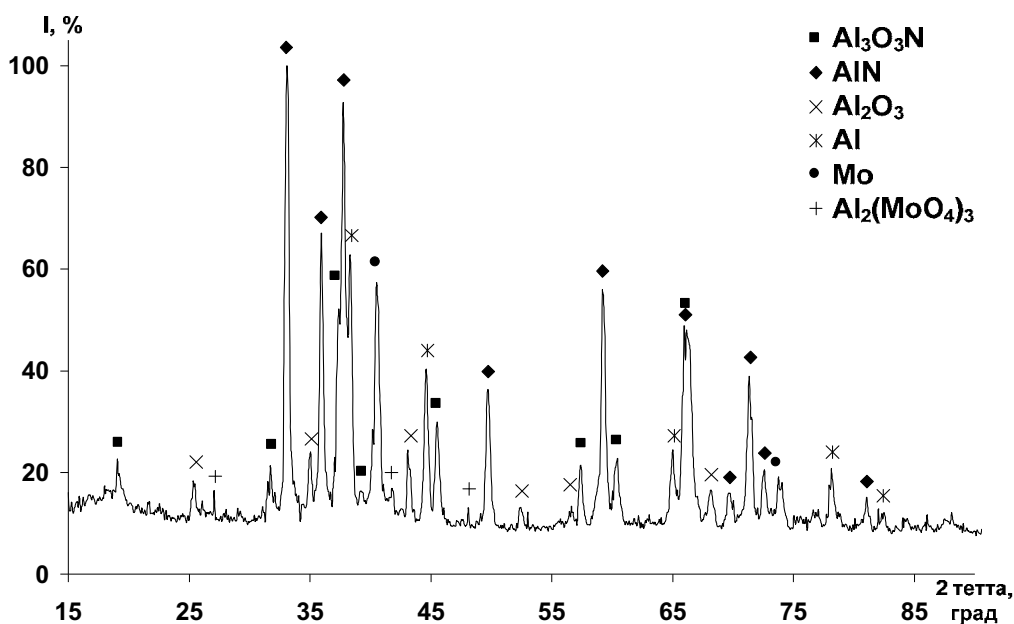


Рис. 5.33. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (горение в стальном тигле)

В состав образца входят следующие фазы: оксинитрид алюминия, нитрид алюминия, оксид алюминия, молибдат алюминия и остаточные металлы, которые проявляют различную реакционную способность по отношению к воде. Продукты, оставшиеся после взаимодействия исследуемого образца с водой (рис. 5.33), представлены на рис. 5.34.

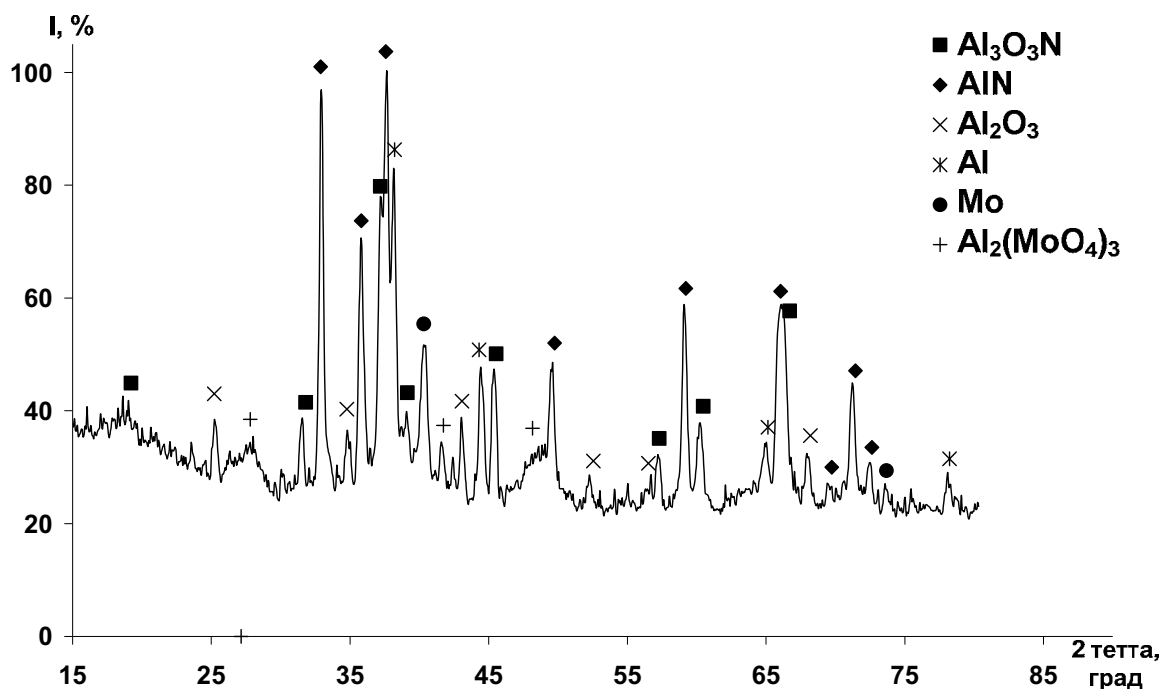


Рис. 5.34. Продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой образца, полученного при горении в стальном тигле смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)

Продукты были получены при взаимодействии образца с дистиллированной водой в течение 48 ч. Наблюдалось выделение газообразного аммиака и образование взвеси белого цвета. Взвесь отделяли методом декантации, а осадок подвергали РФА (рис. 5.34).

После взаимодействия с водой фазовый состав образца изменился незначительно: растворению подверглись фазы молибдена и частично нитрида алюминия. Поэтому интерес представляло изучение взаимодействия полученного осадка с водным раствором щелочи (NaOH, 2 н).

5.9.4.2. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью

Продукты горения, оставшиеся после реакции с водой (рис. 5.34), были смешаны с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась в течение 48 ч. при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и исследован с помощью РФА (рис. 5.35).

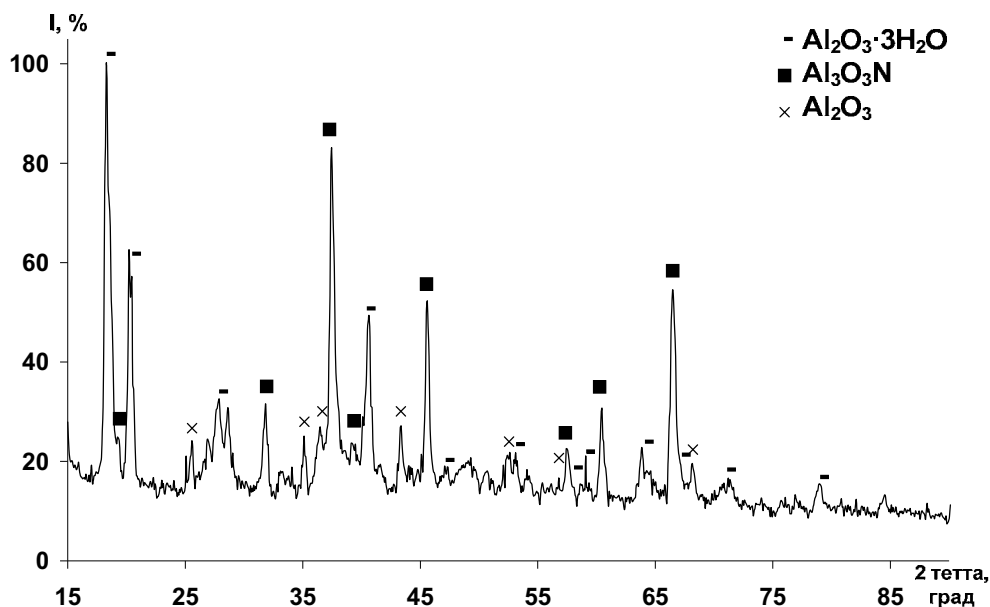


Рис. 5.35. Продукты взаимодействия в растворе щелочи осадка, обработанного водой (исходная смесь НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.))

После обработки щелочью фазовый состав существенно изменился: основной фазой является β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – продукт взаимодействия соединений алюминия с ионами OH^- , который не наблюдался в продуктах взаимодействия хромсодержащего образца с водным раствором щелочи. Наряду с гидратом оксида алюминия в продуктах взаимодействия с водой содержится большое количество оксинитрида алюминия: его основной рефлекс на рентгенограмме соответствует 90%. В качестве примеси сохранилась также фаза альфа-оксида алюминия.

Таким образом, получаемые из смесей НП алюминия с НП молибдена прекурсоры являются устойчивыми к воздействию воды, в то время как к растворам щелочей устойчивы оказались только фазы оксида и оксинитрида алюминия. Остаточный молибден, в свою очередь, частично растворяется в воде и полностью – в щелочах, как и его соединение – молибдат.

5.9.5. Получение спеченных образцов и их характеристики

Методом горячего прессования были приготовлены два цилиндрических образца с одинаковым содержанием НП молибдена в исходной смеси (16,7 % мас.). Прекурсор для первого образца был получен сжиганием исходной смеси в стальном тигле с прерыванием горения. Второй образец был получен из прекурсора, приготовленного сжиганием на плоскости в свободном состоянии (коническая форма) с прерыванием горения раздавливанием массивными стальными пластинами. После прекращения доступа воздуха в стальной тигель в нем еще наблюдалось горение

с сильным тепловым потоком, о чем свидетельствовало длительное (несколько минут) свечение тигля. В то время как при раздавливании пластинами прекращение процесса горения происходило в течение нескольких секунд. Согласно РФА, в составе продуктов горения в тигле 100%-й рефлекс относился к нитриду алюминия, а максимальный рефлекс молибдена имел на рентгенограмме интенсивность ~ 60 %. Продукты горения после раздавливания пластинами, согласно РФА, в своем составе имеют сравнимые количества нитрида алюминия и молибдена.

5.9.5.1. Характеристики спеченных образцов

После соответствующей подготовки образцов их исследовали с помощью измерения микротвердости. Точки измерения микротвердости располагались хаотически по поверхности образца. Для первого образца проводили шесть измерений, результаты представлены в табл. 5.17.

Таблица 5.17

Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.), горение в железном тигле (6 измерений)

Изм.	H , кг/мм ²	H , МПа	H_{cp} , кг/мм ²	H_{cp} , МПа
1	1323,2	13232,1	1256,8 ± 153,9	12568,3 ± 1538,8
2	1427,0	14269,5		
3	1147,0	11469,9		
4	1108,4	11084,4		
5	1108,4	11084,4		
6	1427,0	14269,5		

После статистической обработки полученных результатов оказалось, что среднее значение микротвердости составляет 12,6 ГПа, ошибка измерения составила ± 12 %.

Для второго образца было проведено пять измерений микротвердости, результаты представлены в табл. 5.18.

Согласно проведенным измерениям, микротвердость второго образца оказалась меньше, чем микротвердость первого, и составила 11,7 ГПа, ошибка измерения ± 12 %.

Значения микротвердости для обоих образцов выше, чем для образца, полученного из промежуточных продуктов горения смеси, содержащей порошок хрома. Необходимо отметить, что спеченные образцы являются композиционными материалами и для них характерен большой разброс по микротвердости.

Таблица 5.18

Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.) (5 измерений)

Изм.	H , кг/мм ²	H , МПа	H_{cp} , г/мм ²	H_{cp} , МПа
1	972,2	9721,5	1173,4 ± 139,5	1 1733,9 ± 1394,6
2	1323,2	13232,1		
3	1275,5	12755,3		
4	1108,4	11084,4		
5	1187,6	11875,9		

Более высокая микротвердость первого образца, по-видимому, связана с более высоким содержанием нитрида алюминия в прекурсор, а более низкая микротвердость второго образца определяется более высоким содержанием остаточного молибдена.

Кажущаяся плотность образцов, наоборот, выше для второго образца – 3,0 г/см³, в то время как для первого она составляет 2,8 г/см³. Оба образца неэлектропроводны (электрическое сопротивление > 10⁴ Ом).

При спекании в вакууме образцов на основе этих же прекурсоров были получены более пористые материалы с близкой по величине кажущейся плотностью: 2,0 г/см³ и 1,9 г/см³ для образцов, полученных из смеси, горевшей на плоскости, и из смеси, горевшей в тигле, соответственно. Оба образца неэлектропроводны (электрическое сопротивление > 10⁴ Ом).

5.9.5.2. Структура поверхности спеченных образцов

Для получения спеченных молибденсодержащих материалов использовались исходные смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.). Спекание шихты с добавкой 3 % мас. НП никеля в качестве связки осуществлялось в условиях горячего прессования (атмосфера – азот). После соответствующей подготовки поверхности спеченные образцы протравливались в 2 н растворе соляной кислоты.

Согласно РФЭС (табл. 5.19, 5.20.), поверхности образцов неоднородны по составу: если в среднем в поверхности содержится 6,3 и 5,8 % мас. молибдена, соответственно, менее в 2,5 раза, чем в исходной шихте, то имеются включения, содержащие ~ 40 % мас. молибдена. На электронномикроскопических снимках (рис. 35, 36, приложение) видны твердые (молибденсодержащие) включения на поверхности обоих образцов (белого цвета).

Образец промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.) в стальном тигле, согласно РФА (рис. 5.33), содержал больше нитрида алюминия и меньше остаточного алюминия в сравне-

нии с продуктами горения этой же смеси на плоскости (рис. 34, в, приложение), т. к. прерывание его горения происходило за более короткое время раздавливанием горячей смеси между стальными пластинами. В условиях горячего прессования в первом случае получился менее пористый материал в сравнении с образцом, полученным из смеси, горевшей на плоскости.

Таблица 5.19

Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.), горение в железном тигле

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.					
	Al	Si	Mo	Cl	Fe	Ni
Площадка	80,35	0,29	6,31	8,36	0,07	4,62
Кристаллит 1	46,98	0,16	42,64	0,40	0,32	9,50
Кристаллит 2	95,49	0,20	2,10	1,73	0,16	0,32

Таблица 5.20

Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.					
	Al	Si	Mo	Cl	Fe	Ni
Площадка	85,79	0,00	5,77	3,62	0,44	4,38
Кристаллит 1	72,87	0,53	19,84	0,00	0,01	6,76
Кристаллит 2	46,00	1,18	37,59	0,00	1,07	14,16
Кристаллит 3	87,68	0,05	4,02	6,13	0,43	1,70
Кристаллит 4	51,87	1,35	37,22	0,00	0,75	8,81

Подтверждением результатов СЭМ является более высокая микротвердость первого (горевшего в тигле) образца, равная 12,6 ГПа, в сравнении с микротвердостью второго (горевшего на плоскости) спеченного материала, равной 11,7 ГПа.

5.9.5.3. Рельеф поверхности и распределение фрагментов его структуры по размерам

После соответствующей обработки поверхности спеченного образца (исходная смесь с содержанием 16,7 % мас. НП молибдена) были проведены исследования рельефа его поверхности с помощью туннельного микроскопа STM-2000. Согласно полученным результатам (рис. 37, при-

ложение), в структуре поверхности присутствуют кристаллиты в виде выступов микронного размера: максимум приходится на 1,0–1,5 мкм (рис. 5.36). Основное количество фрагментов (до 98 %) имеют характерный размер < 3 мкм (рис. 5.36, б).

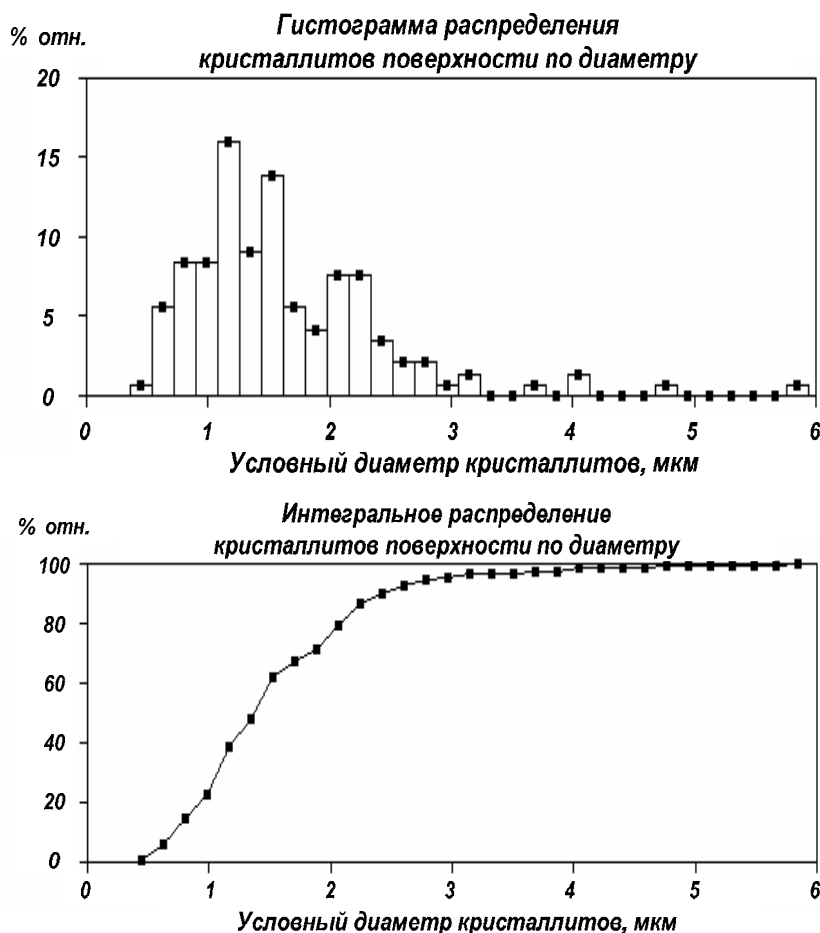


Рис. 5.36. Распределение фрагментов рельефа по размерам

Анализ полученных экспериментальных и расчетных данных позволяет выделить следующие закономерности.

При нагревании в воздухе НП молибдена, полученного с помощью ЭВП, на термограмме (при 316 °С) обнаруживается эффект выделения теплоты (8 кДж/моль), не сопровождающийся изменением массы. Этот эффект объясняется релаксационными процессами в структуре наночастиц. Для НП молибдена эффект обнаружен впервые.

Определены параметры химической активности смесей НП алюминия с НП молибдена. С увеличением содержания НП молибдена в смеси монотонно уменьшается температура начала окисления от 400 °С до 350 °С. Степень превращения при нагревании в воздухе проходит через минимум, оставаясь для смесей меньше, чем для исходного НП алюминия без добавок. Максимальная скорость окисления смесей с ростом содержания НП молибдена

также монотонно уменьшается, как и удельный тепловой эффект, не превышающий по величине эффект при окислении НП без добавок.

Продукты горения в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена с прерыванием горения и без прерывания горения по фазовому составу одинаковы, но соотношения между компонентами различны. Продукты горения содержат следующие фазы: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), молибдат алюминия (Al_2MoO_4)₃ и остаточные металлы (Al^0 и Mo^0). В отличие от смесей с порошком хрома, в составе продуктов отсутствуют нитриды молибдена и интерметаллиды. В то же время ни в одном образце продуктов оксиды молибдена не обнаружены.

Промежуточные продукты горения смесей НП алюминия с НП молибдена представляют собой пористые спеки. Морфологические характеристики фрагментов спеков зависят от содержания НП молибдена в смеси: с ростом количества НП молибдена снижается содержание нитевидных кристаллов. При содержании в исходной смеси 9,1 и 16,7 % мас. НП молибдена обнаруживается определенная направленность нитевидных кристаллов, связанная с направлением потоков воздуха при горении.

При полном горении смеси НП алюминия с 28,6 % мас. НП молибдена в продуктах обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы: на более крупный кристалл в перпендикулярном его росту направлении осажжены более мелкие нитевидные кристаллы. Образование двухуровневых кристаллов объясняется колебательными процессами, протекающими при температуре выше 2200 °С.

Деагрегированные нитридсодержащие керамические продукты синтеза сжиганием в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена характеризуются большей, чем хромсодержащие образцы, площадью удельной поверхности (до 4,35 м²/г для образца без прерывания горения). Согласно экспериментально полученному распределению частиц по условному диаметру, до 95 % частиц имеют условный диаметр < 1 мкм. Таким образом, деагрегированные продукты являются субмикронными.

При увеличении содержания НП молибдена (от 9,1 до 80 % мас.) в смеси с НП алюминия промежуточные продукты горения по микроструктурным характеристикам в основном одинаковы: пористые спеки, крупные частицы с гладкой поверхностью и ребрами, гранями на ней, нитевидные и игольчатые кристаллы. В то же время их соотношение в деагрегированных продуктах меняется: доля крупных частиц с гладкой поверхностью возрастает. Одновременно снижается доля нитевидных и игольчатых кристаллов, что связано с уменьшением скорости и теплового эффекта при горении (табл. 5.14). При содержании в смеси 80 % мас. НП молибдена в промежуточных продуктах сохранились сферические частицы НП, находящиеся на различных стадиях спекания.

При полном горении смеси НП алюминия с НП молибдена (28,6 % мас.) продукты содержат одновременно окристаллизованные крупные частицы с направленными структурными фрагментами, частицы и игольчатые кристаллы наноразмерного диапазона.

При обработке синтезированных нитридсодержащих КМ двунормальным раствором щелочи (NaOH) в течение 48 ч растворились (окислились водой) нитрид алюминия, алюминий, молибден и молибдат алюминия. Не растворились, согласно результатам РФА, оксинитрид алюминия и альфа-оксид алюминия, как наиболее устойчивые компоненты шихты. Проведенные исследования показали, что при изготовлении шликеров нельзя использовать воду.

Из нитридсодержащих керамических субмикронных порошков с добавкой 3 % мас. НП никеля методом горячего прессования был получен спеченный материал, характеризующийся более высокой микротвердостью (~ 11,7 ГПа) в сравнении с хромсодержащим материалом.

Вопросы и задания к главе 5

1. Поясните сущность метода регистрации эмиссии электромагнитного излучения при нагревании твердых тел.
2. В чем заключается механизм эмиссии акустического излучения при действии на твердые материалы?
3. С какими процессами связана эмиссия электромагнитного излучения при действии на твердые тела?
4. Какова зависимость удельного объемного сопротивления с ростом температуры для металлов, полупроводников, диэлектриков и порошков?
5. В чем сущность параметров активности, применяемых для различных порошков?
6. Опишите методы волюмометрии, применяемые для определения содержания металлического алюминия в порошках.
7. Опишите метод Кьельдаля, применяемый для определения связанного азота в веществах.
8. Какова связь электрохимических характеристик НП с их ЗЭ?
9. Охарактеризуйте фазовый и химический состав промышленных порошков алюминия, титана и циркония.
10. Приведите микроструктурные характеристики теплостабильности, фазовый и химический состав промышленных порошков алюминия, титана и циркония.
11. Охарактеризуйте динамику изменения «газовой шубы» на частицах алюминия после их получения в условиях электрического взрыва в аргоне.
12. Охарактеризуйте методы измерения температуры горения порошков металлов.

13. Дайте характеристики фазового и химического промежуточных и конечных продуктов горения смесей НП алюминия с грубодисперсным порошком хрома.
14. Назовите условия синтеза нитридов хрома сжиганием смесей НП алюминия с грубодисперсным порошком хрома.
15. Каковы параметры активности смесей НП алюминия с НП молибдена при нагревании в воздухе?
16. Каковы условия и механизм синтеза двухуровневых нитевидных кристаллов при горении смесей НП алюминия и молибдена?
17. Каково различие в морфологии, фазовом составе и дисперсности промежуточных и конечных продуктов горения НП алюминия в воздухе?
18. Опишите технологическую схему получения компактных материалов из нитридсодержащих КМ, синтезированных сжиганием металлов в воздухе.
19. Опишите механизм химического связывания азота воздуха при горении НП алюминия.

Список литературы к главе 5

1. Федорчак Б.И. Регистрация электромагнитного поля, возбуждаемого при разрушении диэлектриков и слабопроводящих материалов // Физико-химическая механика материалов. – 1987. – № 4. – С. 96–98.
2. Воробьев А.А., Чаусов В.М., Гордеев В.Ф. Импульсное радиоизлучение при царапании некоторых диэлектрических тел // Изв. вузов. Физика. – 1977. – № 10. – С. 126–128.
3. Воробьев А.А., Заверткин С.Д., Кочербаев Т.К. и др. Исследование электрических электромагнитных и акустических эффектов в двухкомпонентных смешанных поликристаллах // Изв. вузов. Физика. – 1977. – № 12. – С. 105–111.
4. Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Сальников В.К. Изменение электропроводности и радиоизлучение горных пород и минералов при физико-химических процессах в них // Доклады АН СССР – 1975. – Т. 220. – № 1. – С. 82–85.
5. Яблуновский Г.Б., Заверткин С.Д., Ильин А.П. и др. Термоактивационная спектроскопия сверхтонких порошков $Al_2O_3(Al)$ и $AlN(Al)$ // Физико-химия ультрадисперсных порошков: межвузовский сб. науч. тр. Часть 1. – Томск, 1990. – 88 с.
6. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
7. Сарнер С. Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969. – 446 с.
8. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 293 с.
9. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. Часть II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы. – 1988. – 22 с. – Деп. в ОНИИ ТЭХИМП. 1988. № 905.

10. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
11. Алесковский В.Б. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. – 2-е изд., пер. и испр. – Л.: Химия. – 424 с.
12. Громов А.А. Получение нитридсодержащих материалов при горении сверхтонких порошков алюминия и бора: дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2000. – 197 с.
13. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
15. Ильин А.П., Грушина Л.Ф., Радкевич Н.Г. Электрохимические свойства электровзрывных энергонасыщенных порошков меди и серебра // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – № 3. – С. 122–125.
16. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 166 с.
17. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных систем // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94–96.
18. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
19. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
20. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
21. Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе: дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2006. – 164 с.
22. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – № 2. – С. 71–72.
23. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.А. и др. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 1–6.
24. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Sr: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 156 с.
25. Ильин А.П., Громов А.А., Попенко Е.М. и др. О влиянии добавок на горение аэрогелей алюминия (обзор) // Химическая физика. – 2005. – Т. 24. – № 4. – С. 66–79.
26. Ильин А.П., Громов А.А., Попенко Е.М. Закономерности нитридообразования при горении сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 74–85.
27. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.М. и др. Горение в воздухе смесей промышленных порошков алюминия со сверхтонкими порошками алю-

- миния и оксида алюминия // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 36–41.
28. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.А. и др. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 1–6.
 29. Kwon Y.S., Gromov A.A., Popenko E.M. The Mechanism of the superfine Aluminum Powder Combustion // Combustion and Flame. – 2003. – Vol. 133. – № 4. – P. 349–352.
 30. Ильин А.П., Громов А.А., Фотер-Бат У. и др. О влиянии пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 2. – С. 61–69.
 31. Громов А.А., Верещагин В.И., Дитц А.А. Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 12. – С. 19–21.
 32. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
 33. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.
 34. Ан В.В. Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов: дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 1999. – 160 с.
 35. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И. и др. Получение нитридсодержащей шихты при окислении порошкообразного алюминия на воздухе // Стекло и керамика. – 1998. – № 3. – С. 24–25.
 36. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия ТПУ. – 2007. – № 2. – С. 74–77.
 37. Ильин А.П., Толбанова Л.О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 80–85.
 38. Патент РФ № 66541 «Устройство для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов» // Ильин А.П., Толбанова Л.О. Приор. 02.04.2007 г.
 39. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 108–110.
 40. Pyin A.P., Tikhonov D.V., An V.V., Tolbanova L.O. Threshold Phenomena in Nanopowders // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 8. Приложение. – С. 550–552.
 41. Громов А.А., Квон Я.С., Ильин А.П. и др. Особенности окисления нанопорошка вольфрама // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 9. – С. 1698–1702.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени диагностика наноматериалов находится на этапе оценки применимости традиционных методов анализа и поиска новых специфических методов, наиболее адекватных особенностям веществ в наносо­стоянии. В то же время происходит накопление информации и поиск закономерностей изменения характеристик и свойств при уменьшении размеров наночастиц или нанофрагментов. Таким образом, установление размерных зависимостей наноматериалов является актуальной проблемой, решение которой формирует базу для создания методов их диагностики.

Авторы данного пособия не ставили перед собой цель обосновать необходимый набор методов диагностики наноматериалов. В пособии дано описание известных и широко используемых методов диагностики дисперсных материалов для лучшего понимания особенностей их применения в диагностике наноматериалов. В пятой главе представлены оригинальные методики анализа наноматериалов, которые коллектив ученых НИИ высоких напряжений и Томского политехнического университета разрабатывал в течение 25 лет.

На примерах подробного анализа исходных веществ – НП алюминия, хрома, молибдена и вольфрама, а также продуктов их горения в воздухе – показано применение методов диагностики НП и наноматериалов. Представлен обширный материал, позволяющий проследить изменение характеристик, фазового и химического состава в процессе горения, обработки водой и при спекании. Эти экспериментальные результаты отражают новое явление высокотемпературного химического связывания азота воздуха с образованием самостоятельных фаз нитридов при горении порошков алюминия, циркония, титана, хрома, бора, кремния и др. [1].

В настоящем пособии предложено объяснение колебательных процессов, протекающих при температуре 2200–2400 °С. Необходимо отметить, что во многих статьях и в монографиях на изображениях дериватограмм присутствуют колебания температуры и выделения-поглощения тепла, но никто из авторов не объяснял это явление. Кроме того, представленная в пособии схема позволила объяснить формирование и стабилизацию двух-уровневых нитевидных кристаллов наноразмерного диапазона [2–4].

В пособии дано описание нитридов хрома – d-элемента VI группы, полученных при горении в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома.

Образование нитевидных кристаллов в продуктах горения известно, но описание двухуровневых нитевидных кристаллов в других работах не приведено. Формирование двухуровневых кристаллов происходит при высокотемпературном горении (2200–2400 °С). Экспериментально изучены колебательные процессы изменения температуры, скорости горения и яркости свечения (рис. 1) [5].

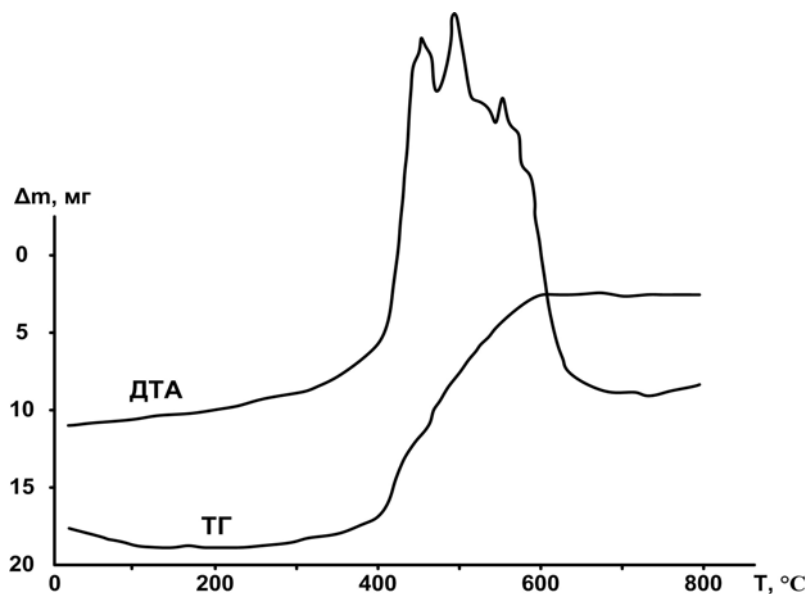
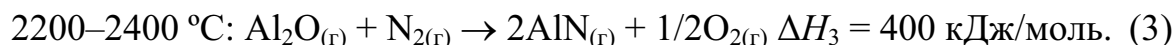
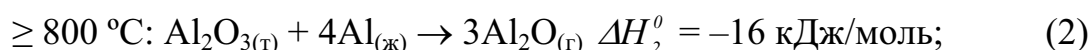
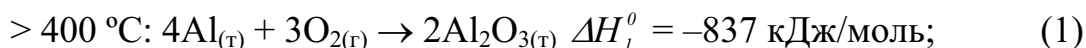


Рис. 1. Дериватограмма НП алюминия (масса 50 мг, скорость нагрева – 10 град/мин, атмосфера – воздух, тигель – платина)

Колебательные процессы связаны с чередованием роста и снижения температуры ($\pm 200\text{--}300$ °С), что обусловлено следующими химическими процессами:



При снижении температуры происходит конденсация более устойчивых большего размера нитевидных нанокристаллов (3), затем происходит повышение температуры на небольшую величину, и после этого очередное снижение температуры, сопровождающееся осаждением из газовой фазы более мелких нанокристаллов в перпендикулярном направлении по отношению к уже сформировавшимся кристаллам (рис. 20, а–д, приложение, рис. 35, а–г, приложение).

На рис. 2 представлена схема образования нитрида алюминия путем связывания азота воздуха. Необходимо отметить, что стабилизация в воздухе нитрида алюминия противоречит термодинамическим расчетам: нитрид должен доокисляться.

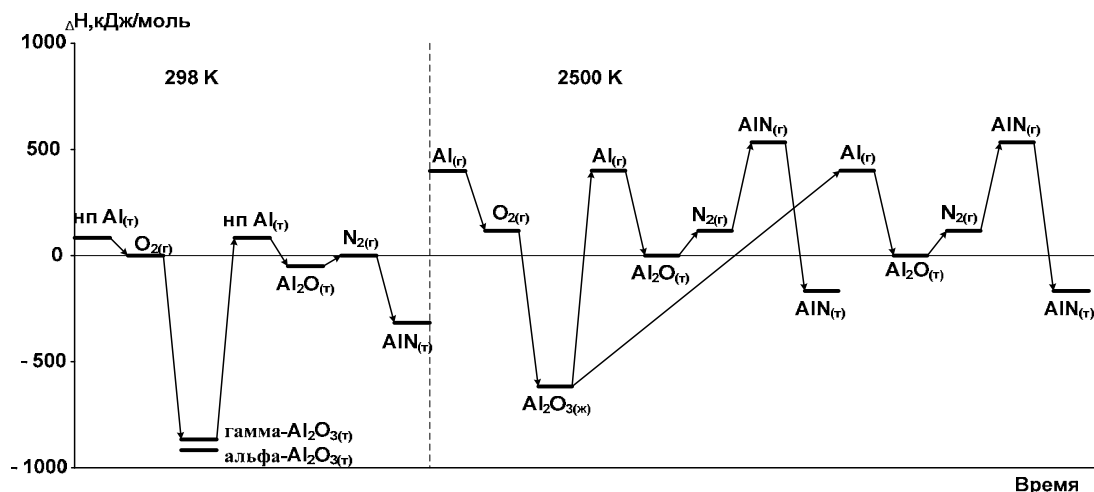


Рис. 2. Схема образования нитрида алюминия и протекания колебательных процессов по скорости, температуре и яркости свечения при горении НП алюминия в воздухе

Нитрид алюминия, образующийся по реакции (3), реагирует с поверхностью с кислородом при температуре $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием оксинитрида алюминия. Таким образом, на поверхности AlN образуется слой $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, который предотвращает дальнейшее термодинамически выгодное окисление нитрида не только за счет капсулирования последнего, но и благодаря своей термической устойчивости (до $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поэтому при охлаждении продуктов от 1800 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в них сохраняется более 50 % мас. нитрида алюминия.

Для объяснения формирования нитридов хрома при горении в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома предложена схема, подобная механизму образования AlN. Для хрома известны также летучие субоксиды Cr_3O и CrO , которые играют роль интермедиатов в реакции азотирования, подобно Al_2O и AlO . Однако, в отличие от нитрида алюминия, для стабилизации нитридов хрома в продуктах не требуется образования оксинитрида, т. к. они являются термически устойчивыми соединениями (до $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Нитриды вольфрама и молибдена разлагаются при температурах до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому, в случае их формирования, данные нитриды сложно стабилизировать в продуктах.

В пособии впервые представлены результаты диагностики промежуточных продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошками d-элементов VI группы. Кроме того, установлено, что добавки порошков d-элементов оказывают влияние на соотношение $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$: в основном происходит его повышение в промежуточных продуктах горения.

Установлено, что температура начала окисления ($T_{н.о}$) смесей для каждой пары металлов изменяется специфично. Добавление порошка хрома (9,1 % мас.) к НП алюминия повышает $T_{н.о}$ почти на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,

но с ростом содержания порошка хрома $T_{н.о}$ снижается, достигая $T_{н.о}$ порошка хрома без добавок (450 °С). В то же время добавление уже 9,1 % мас. НП молибдена привело к понижению $T_{н.о}$, и с ростом содержания НП молибдена $T_{н.о}$ достигла 350 °С – $T_{н.о}$ НП молибдена без добавок. Необходимо отметить, что добавление НП вольфрама понизило $T_{н.о}$ смеси относительно $T_{н.о}$ НП алюминия на 20 °С, и эта $T_{н.о}$ оставалась постоянной для всех смесей. Для НП вольфрама она составляла 320 °С. Установленная закономерность связана с контактными процессами между частицами смесей НП. Степень превращения при добавлении порошка хрома и НП молибдена к НП алюминия устойчиво уменьшалась с остом содержания добавки. В то же время добавление НП вольфрама повышает степень превращения практически для всех смесей. Аналогичным образом изменялся и тепловой эффект окисления смесей (ΔH): в сравнении с ΔH НП алюминия его увеличение наблюдалось только для смесей НП алюминия с НП вольфрама, что связано с высокими значениями $\Delta H(\text{WO}_3) = -843$ кДж/моль и дисперсности НП вольфрама.

Продукты горения всех смесей в воздухе представляют собой легко разрушаемые спеки, что объясняется полифазностью и тугоплавкостью отдельных фрагментов, условный диаметр которых для более 95 % частиц менее 1 мкм (для смеси НП алюминия с порошком хрома более 80 %). Такие продукты горения – это субмикронные нитридсодержащие порошки.

Дезагрегированные промежуточные продукты горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома, НП молибдена и вольфрама по морфологическим признакам идентичны: содержат пористые спеки, состоящие из неокристаллизованных субмикронных и наноразмерных частиц (продукты горения НП алюминия), крупные кристаллические частицы с гладкой поверхностью и трещинами, кристаллы вытянутой формы (игольчатые, нитевидные и протяженные кристаллические структуры). Необходимо отметить, что при горении d-металлы не сохраняют морфологию исходных частиц и переходят, согласно РФА: хром – в интерметаллид Al_8Cr_5 , нитриды хрома CrN и Cr_2N ; молибден – в молибдат $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; вольфрам – в вольфрамат $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. В то же время при синтезе сжиганием практически отсутствует жидкофазное спекание – не образуются крупные и плотные спеки, а диффузионные процессы между частицами приводят к образованию легко дезагрегируемых продуктов горения.

По фазовому составу промежуточные продукты горения исследованных смесей близки: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия и остаточные металлы. Для вольфрам- и молибденсодержащих смесей характерно присутствие небольшого количества вольфрамата и молибдата, соответственно. Исключение составляют смеси НП алюминия с порошком хрома: в продуктах их горения в воздухе обнару-

жены нитриды хрома (Cr_2N , CrN) и интерметаллид (Al_8Cr_5). Возможно, и при горении других исследуемых смесей образуются нитриды молибдена и вольфрама, но они менее термически устойчивы. Для хрома же наблюдаются сходные с алюминием процессы нитридообразования.

При обработке продуктов горения водой происходит медленное растворение нитридов с выделением аммиака. При повышении pH (обработка 2 н раствором NaOH) скорость взаимодействия с водой возрастает. При растворении наиболее устойчивыми продуктами являются α -оксид и оксинитрид алюминия.

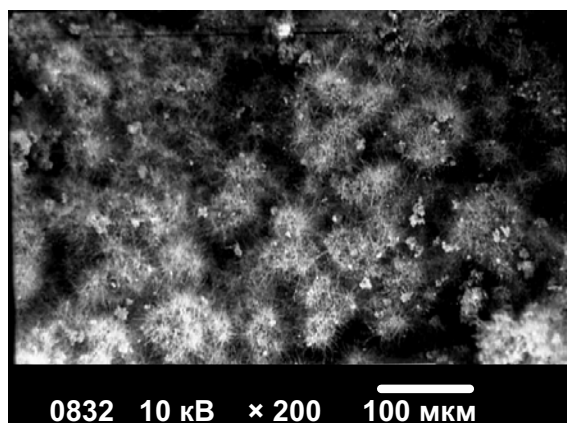
Представленные в пособии нитридсодержащие КМ представляют собой субмикронные порошки, которые являются прекурсорами для изготовления спеченных керамических изделий. В работе были получены спеченные керамические образцы, которые характеризуются высокой прочностью. Субмикронные керамические порошки перспективны для нанесения износостойких покрытий электродуговым или газотермическим напылением. Они могут применяться в качестве упрочняющих добавок в литые и порошковые сплавы, в полимеры, краски и в лаки. Наличие нитевидных нанокристаллов в составе керамических нитридсодержащих материалов повышает их возможности по упрочнению в сравнении с материалами, содержащими частицы других кристаллических форм.

Таким образом, методы диагностики необходимы не только при проведении исследований наноматериалов, но и как методы контроля входного сырья в различных нанотехнологиях. Создание системы совокупных диагностических методов позволит разработать технические условия и государственные стандарты на наноматериалы.

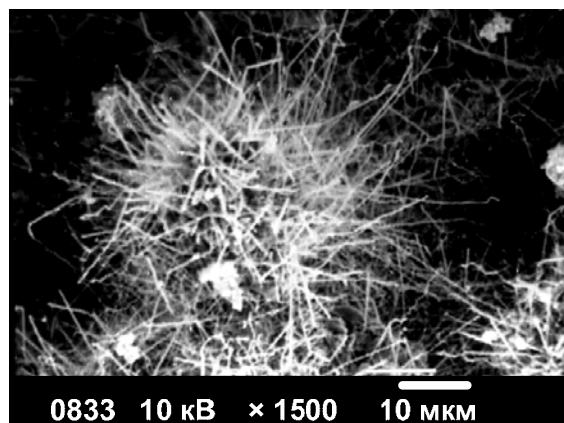
Список литературы

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И. и др. Получение нитридсодержащей шихты при окислении порошкообразного алюминия на воздухе // Стекло и керамика. – 1998. – № 3. – С. 24–25.
3. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия ТПУ. – 2007. – № 2. – С. 74–77.
4. Ильин А.П., Толбанова Л.О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 80–85.
5. Патент РФ № 66541 «Устройство для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов» // Ильин А.П., Толбанова Л.О. Приор. 02.04.2007 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ



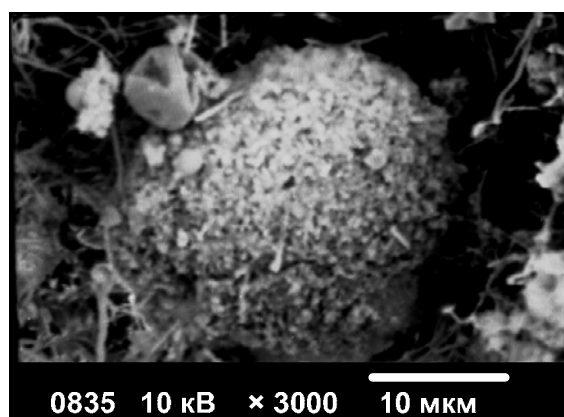
а



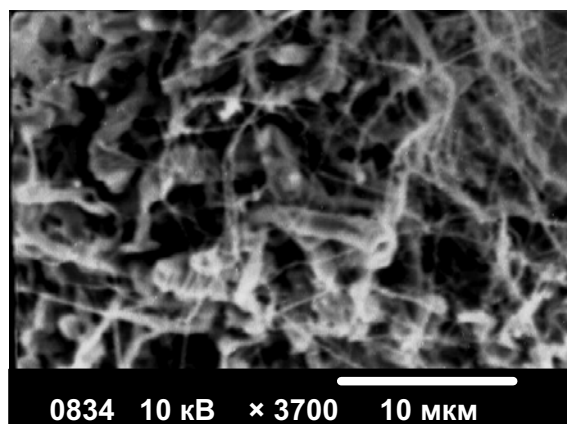
б



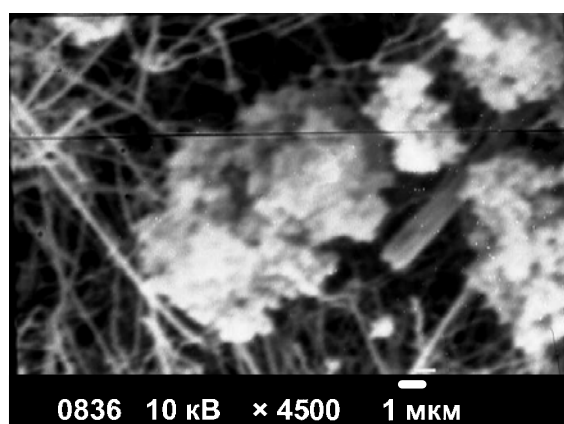
в



г

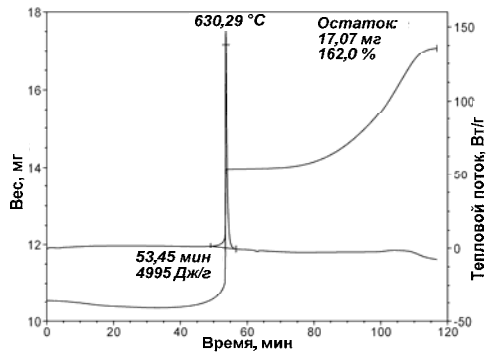


д

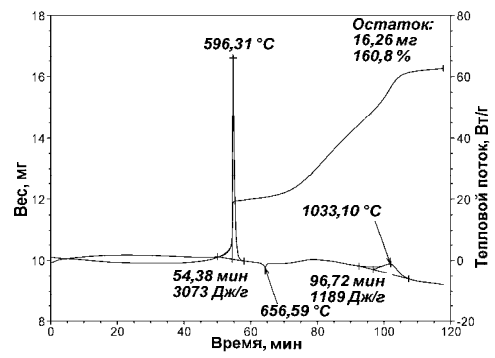


е

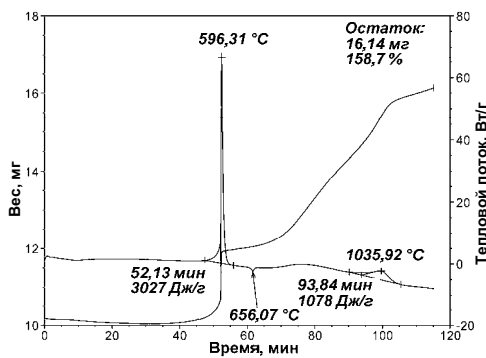
Рис. 1. Микрофотографии промежуточных продуктов горения НП алюминия



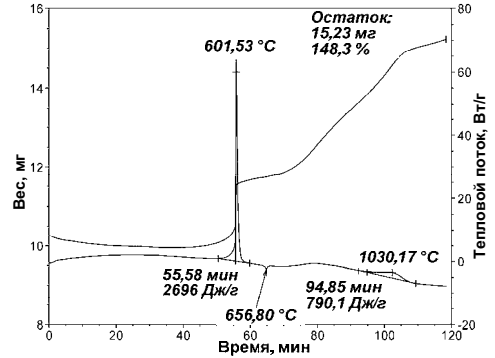
а



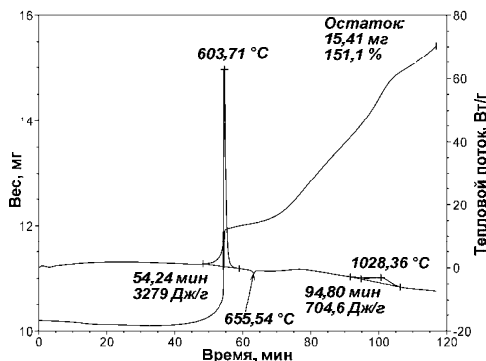
б



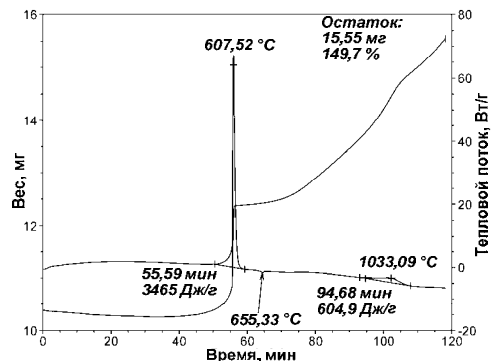
в



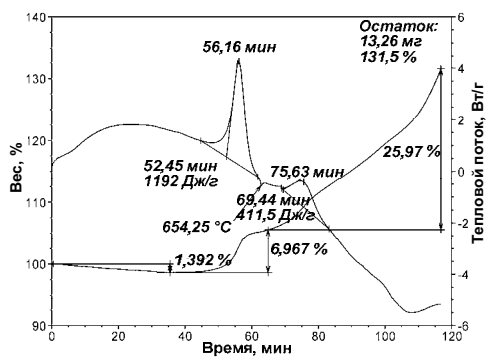
г



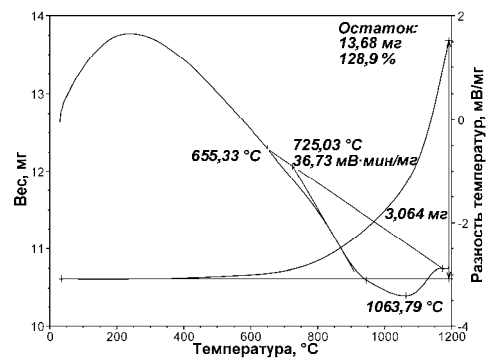
д



е

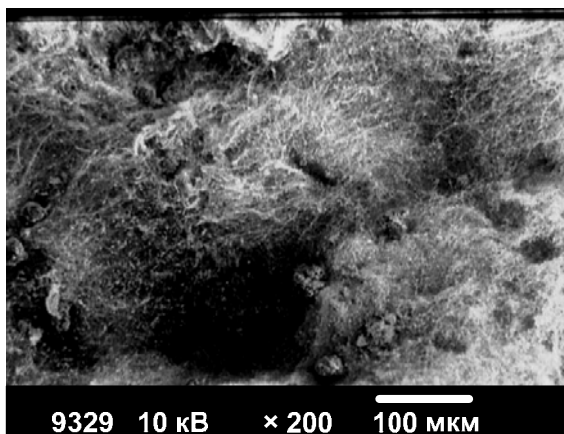


ж

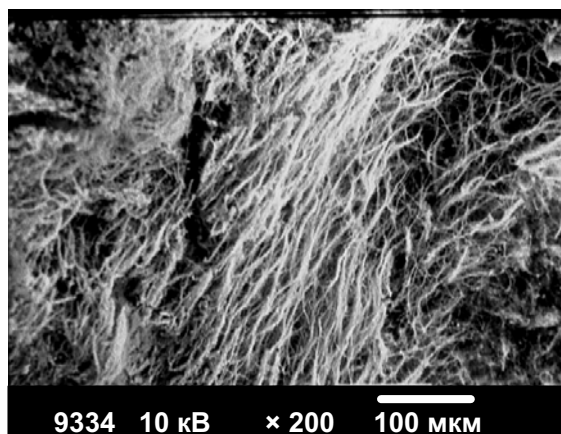


з

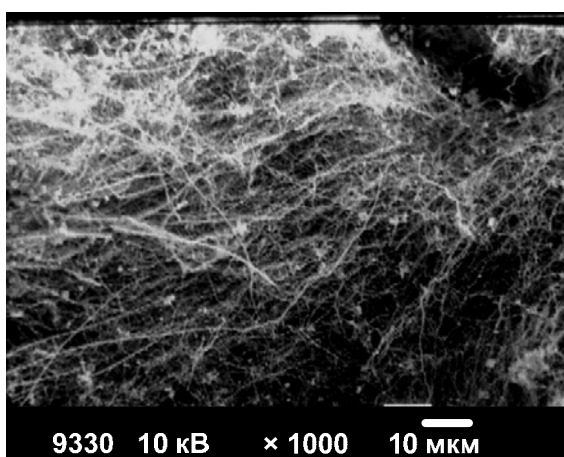
Рис. 2. Термограммы смесей НП алюминия с порошком хрома:
 а – образец 7; б – образец 25; в – образец 26; г – образец 27; д – образец 28;
 е – образцы 29; ж – образец 32; з – образец 8 (табл. 5.9)



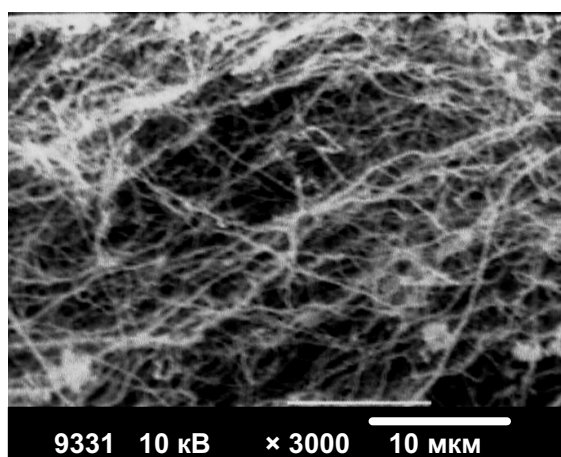
a



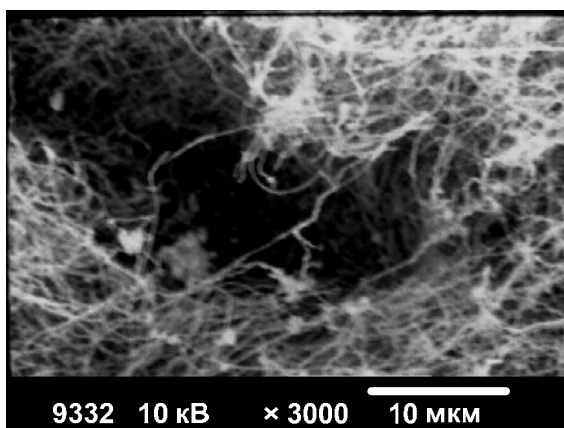
б



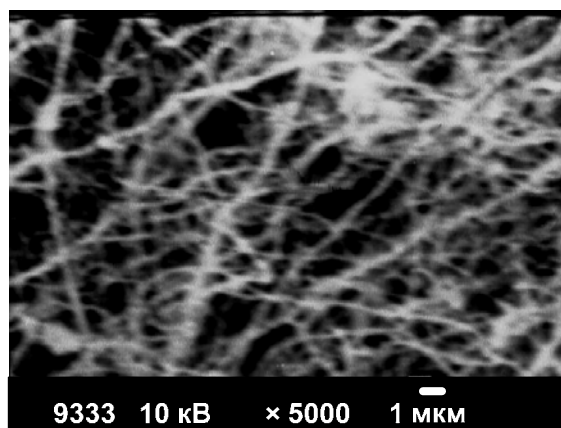
в



г

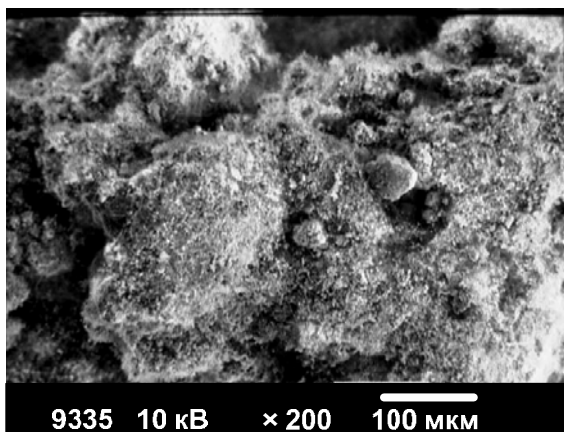


д

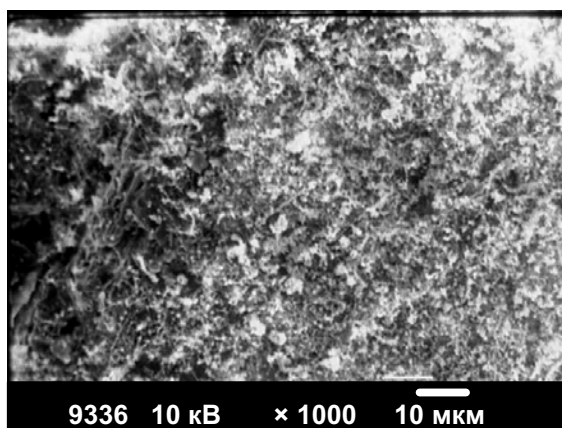


е

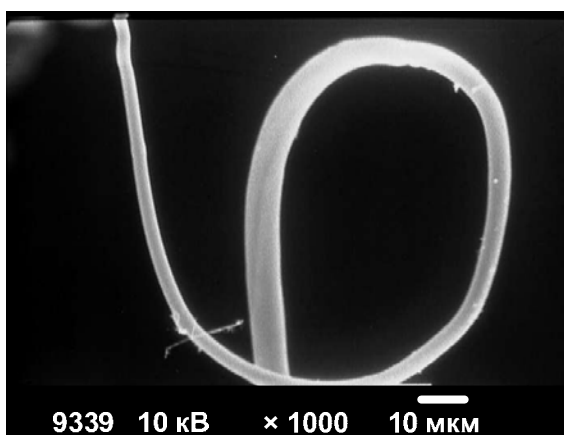
Рис. 3. Микрофотографии продуктов сгорания смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6% мас.)



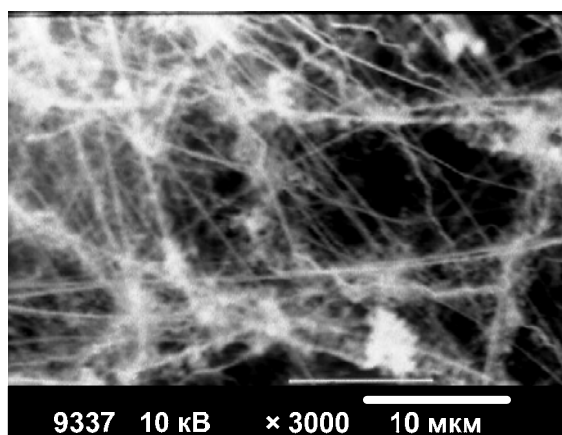
а



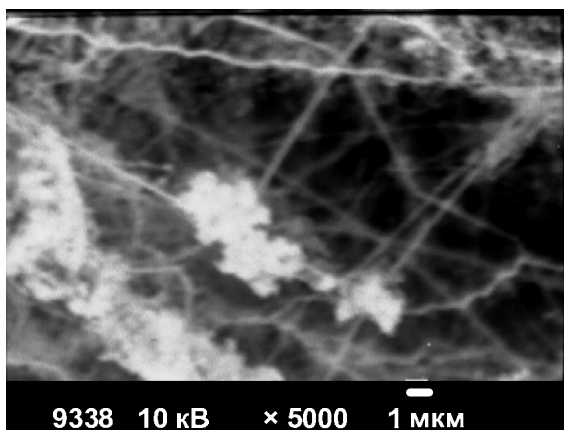
б



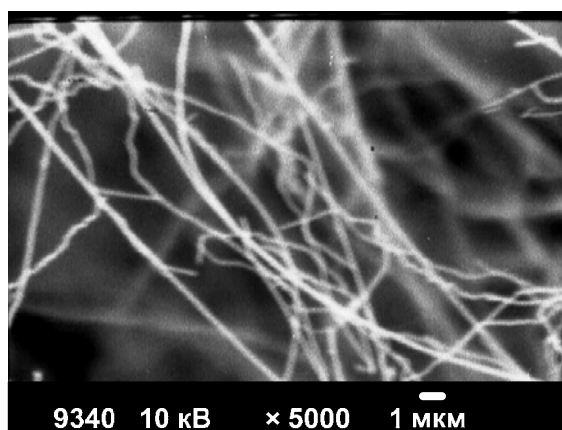
в



г

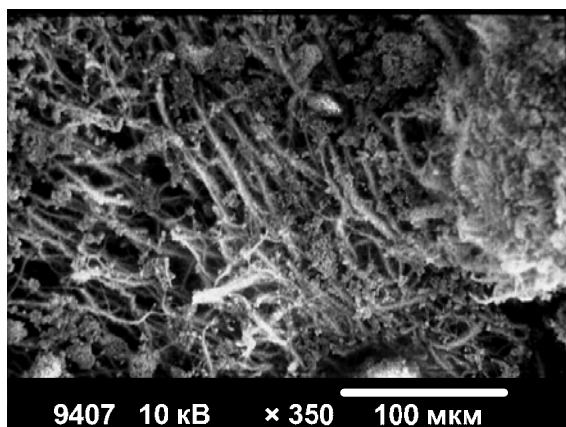


д

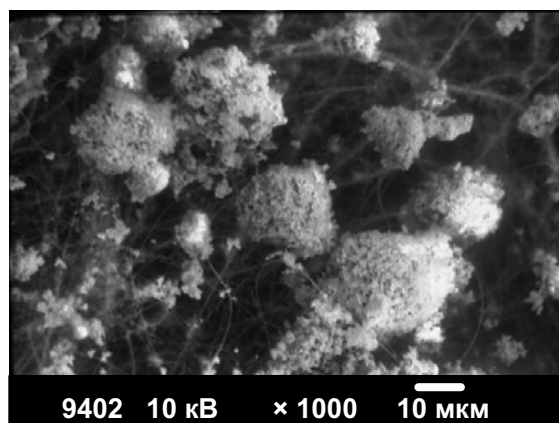


е

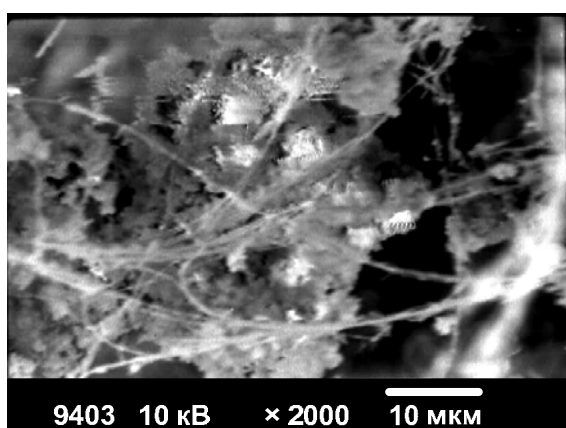
Рис. 4. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1% мас.)



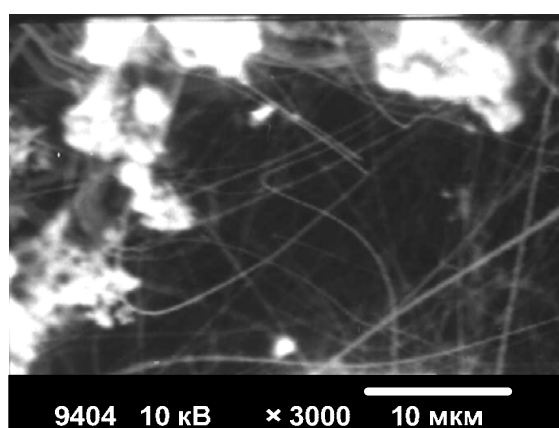
a



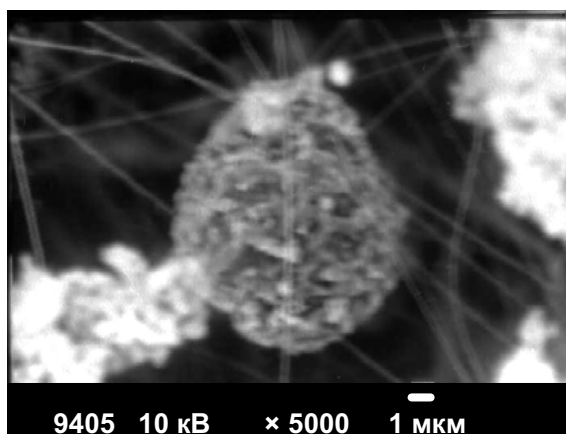
б



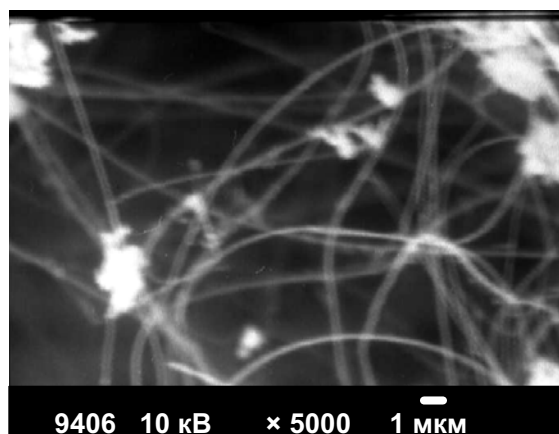
в



г



д



е

Рис. 5. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7% мас.)

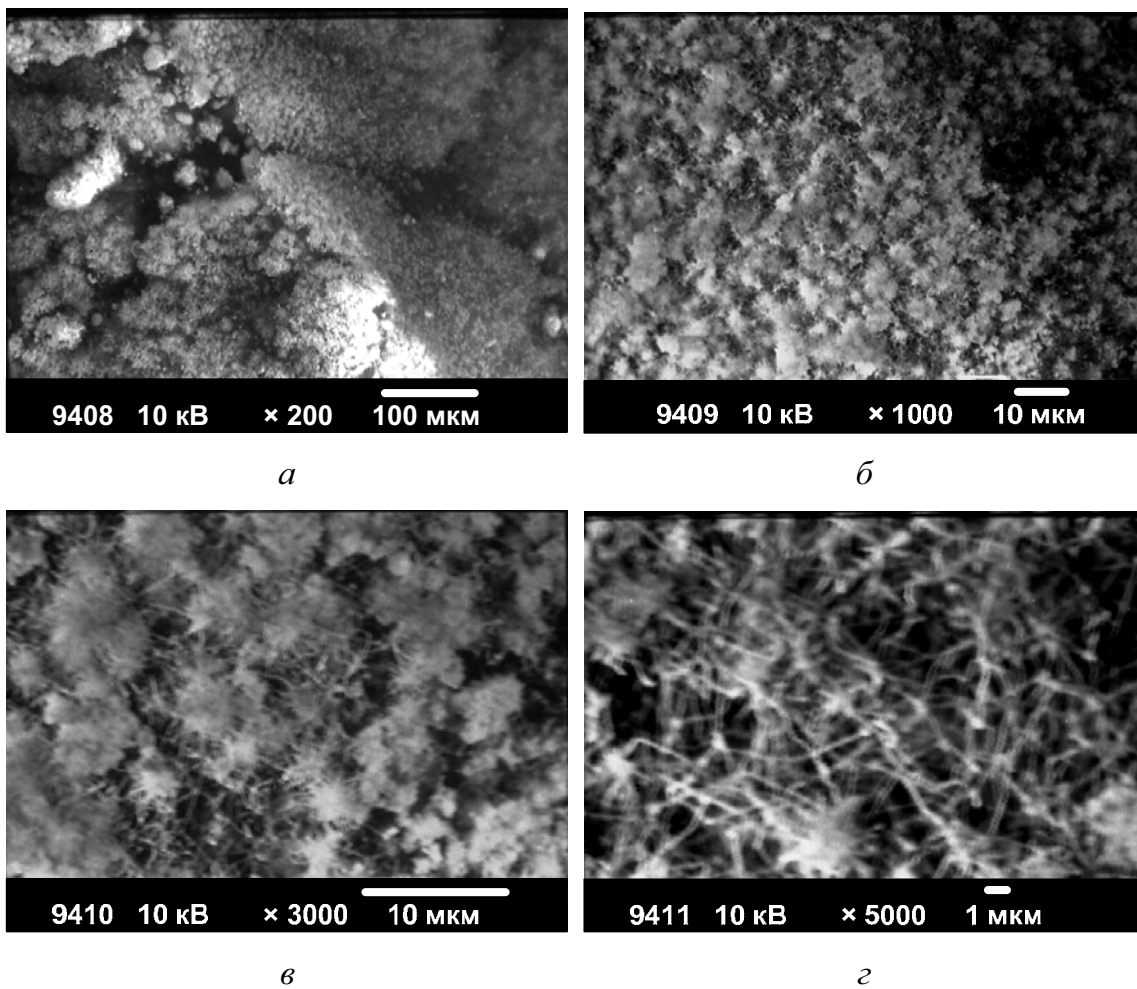
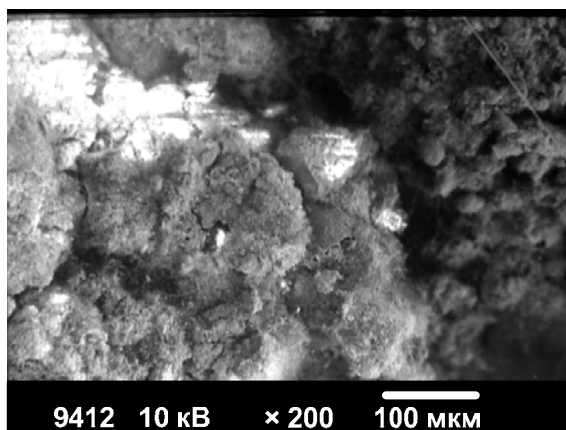
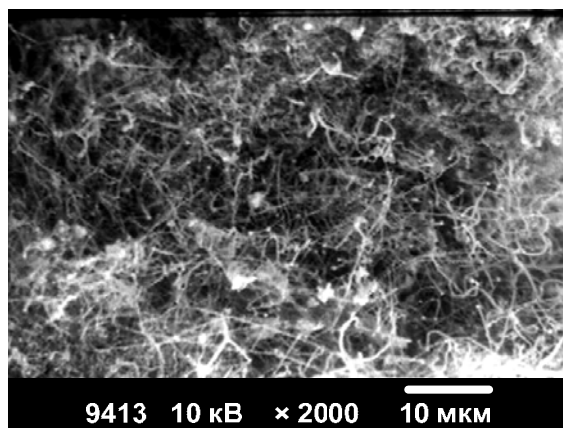


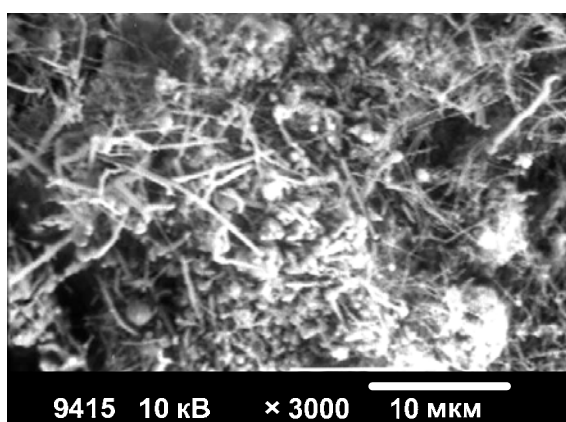
Рис. 6. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6% мас.)



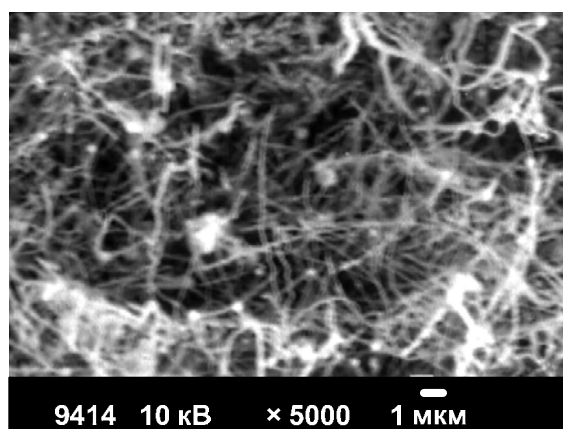
a



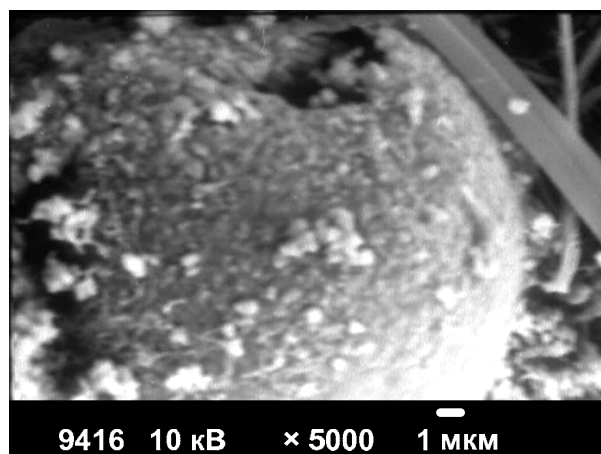
б



в

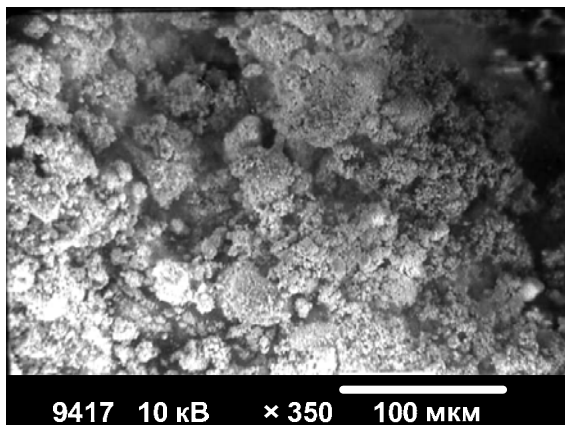


г

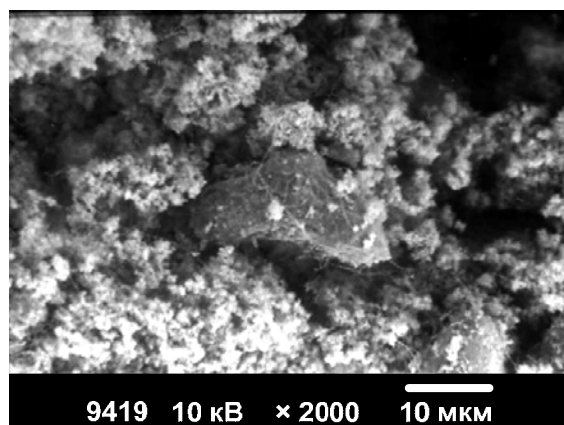


д

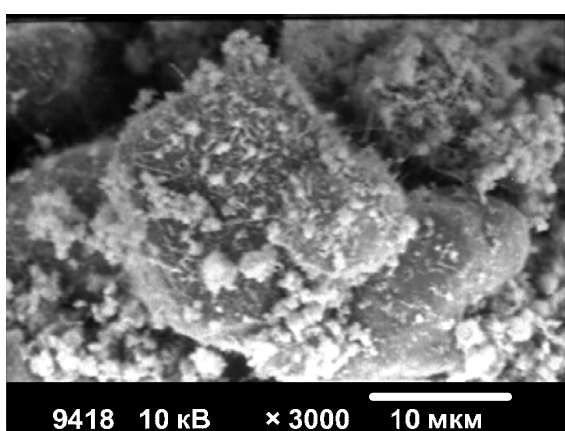
Рис. 7. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5% мас.)



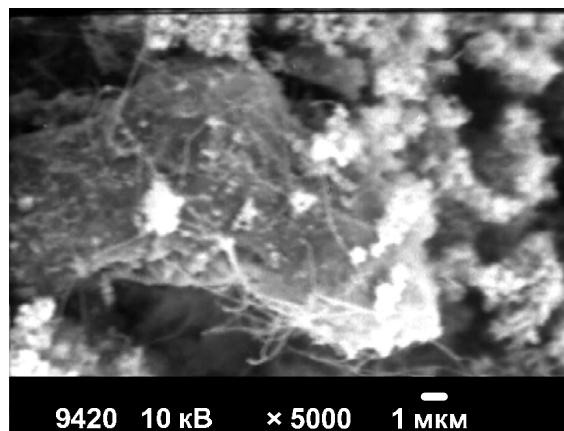
a



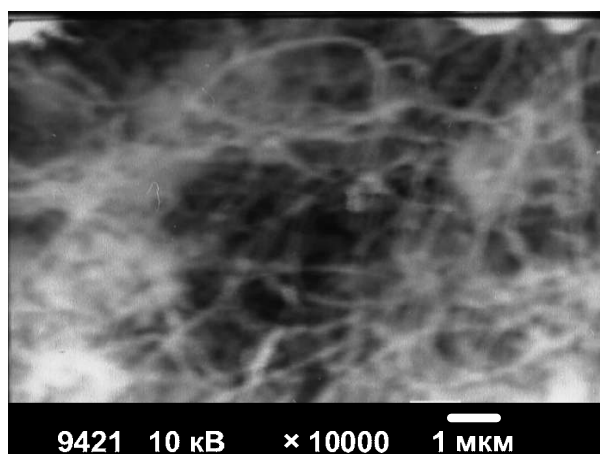
б



в

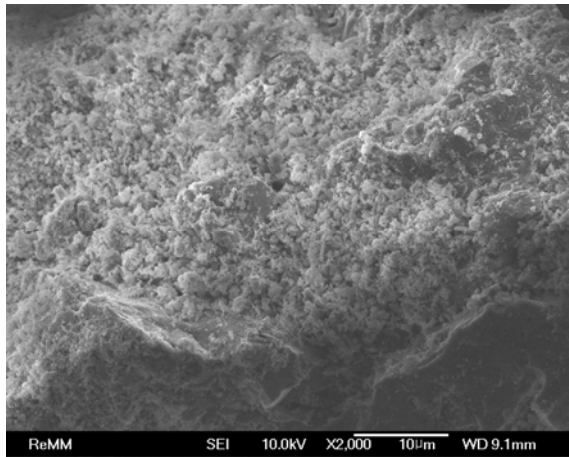


г

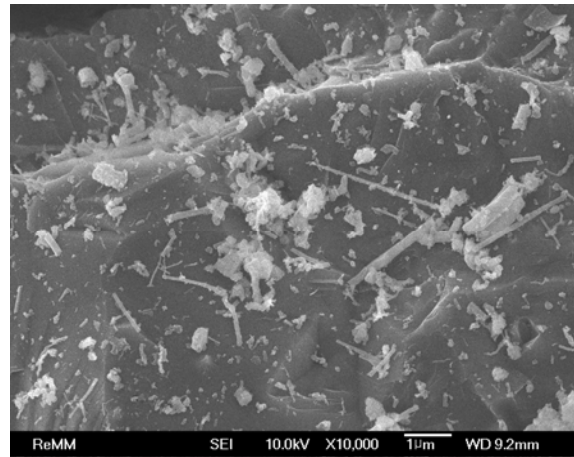


д

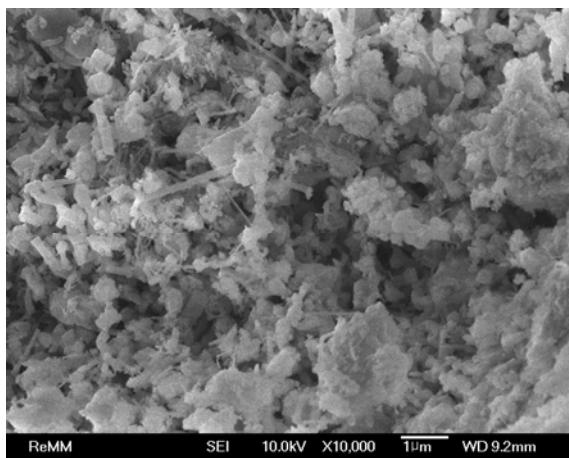
Рис. 8. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (44,4% мас.)



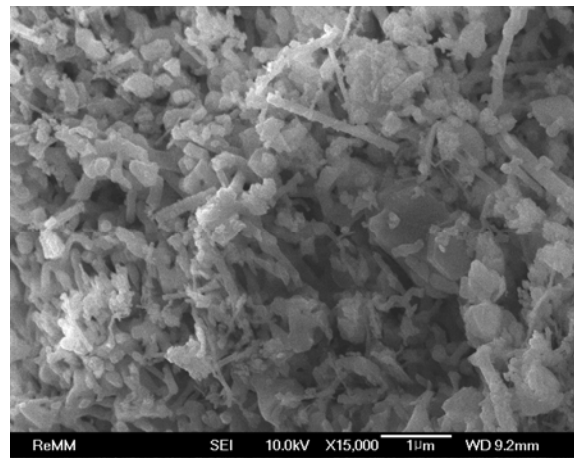
a



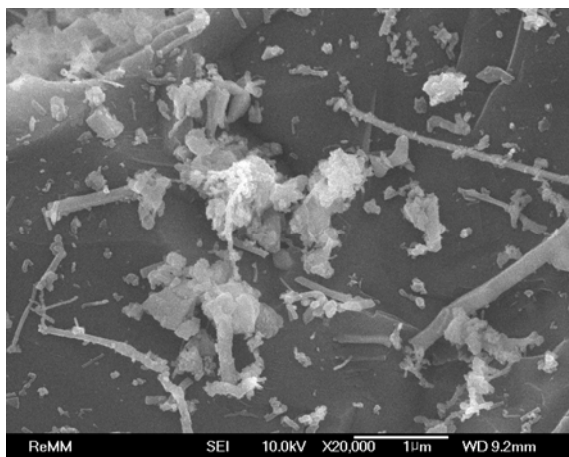
б



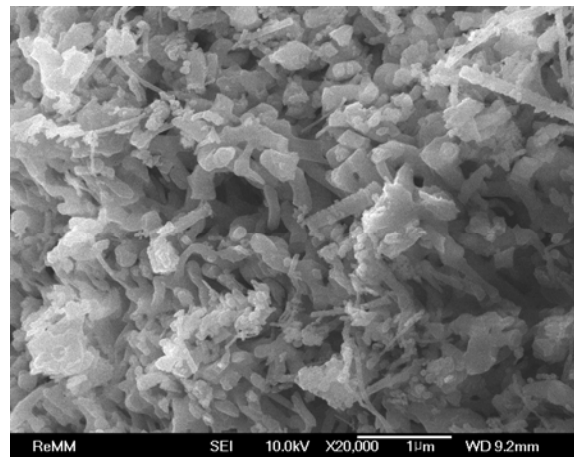
в



г

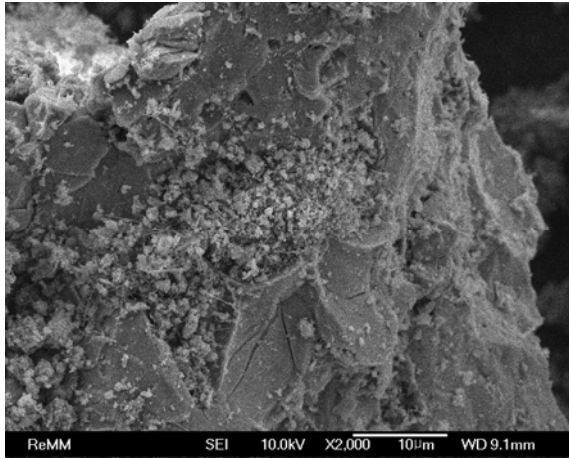


д

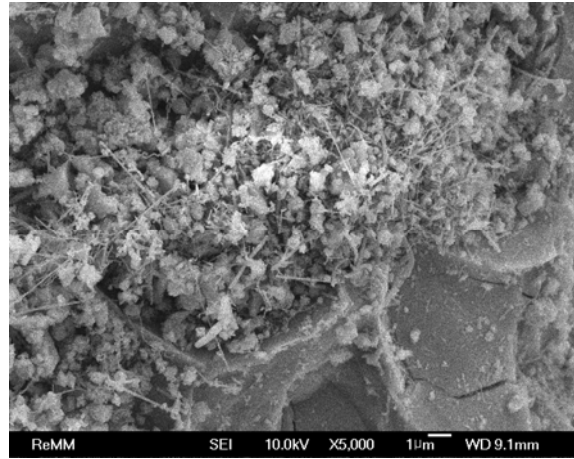


е

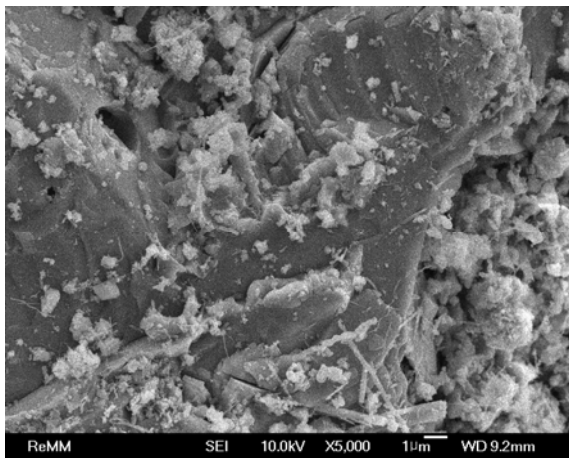
*Рис. 9. Микрофотографии продуктов сгорания смеси
НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.)*



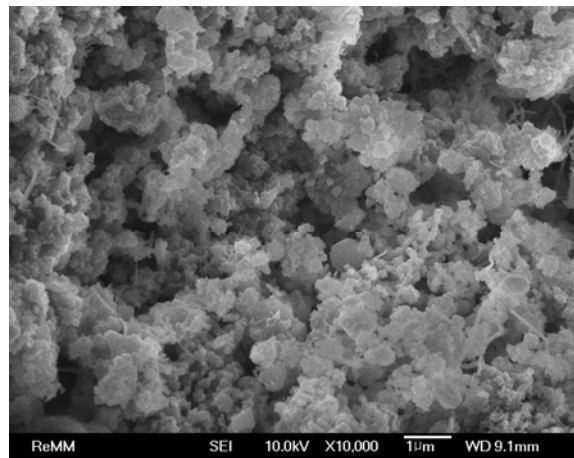
a



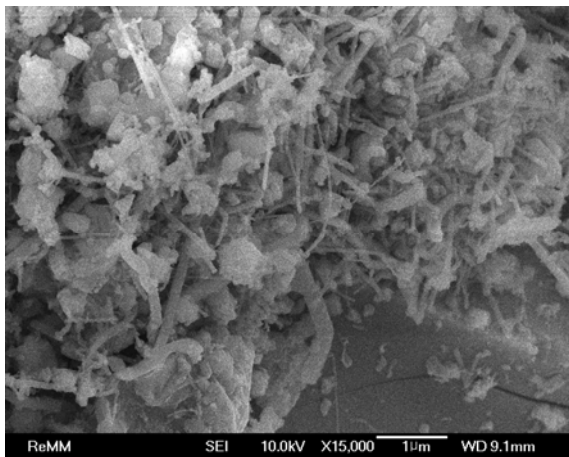
б



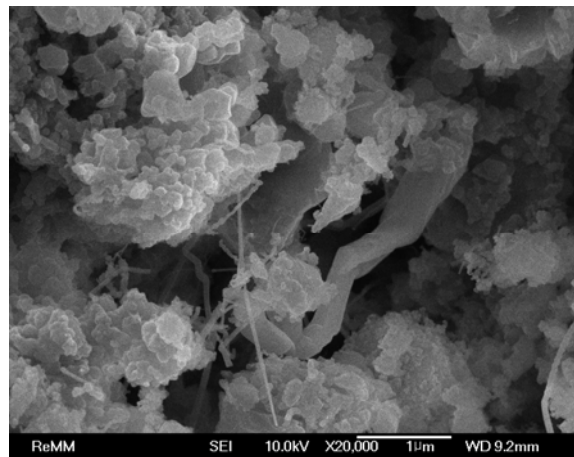
в



г

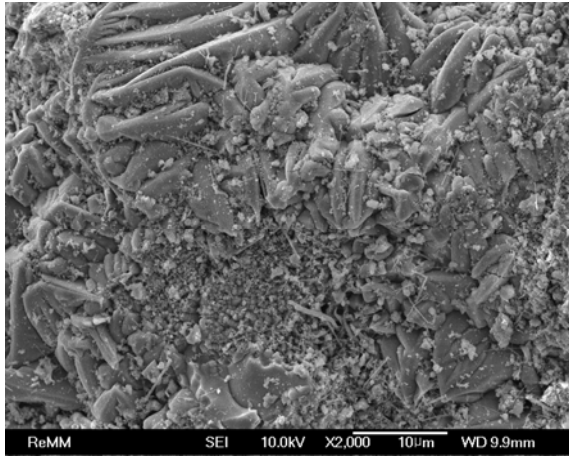


д

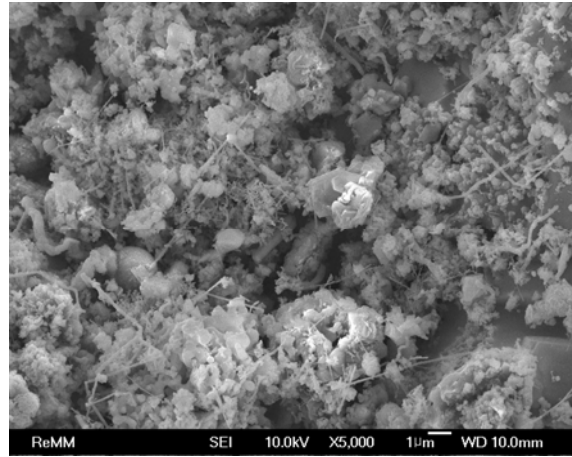


e

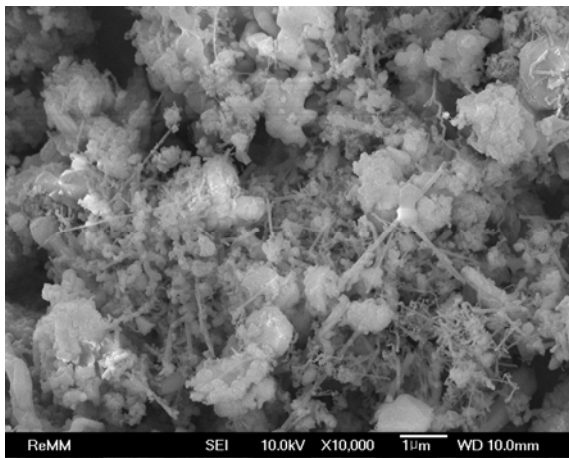
Рис. 10. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1% мас.)



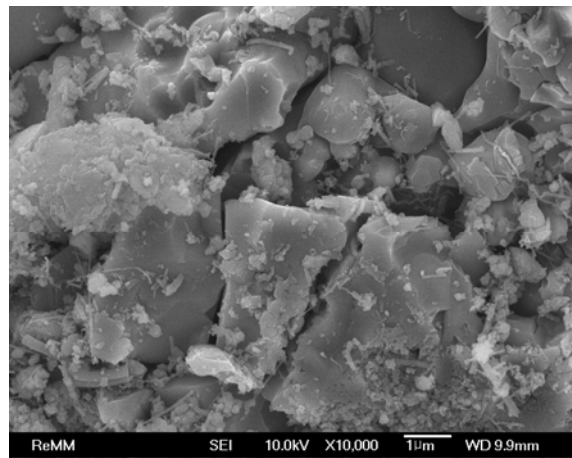
a



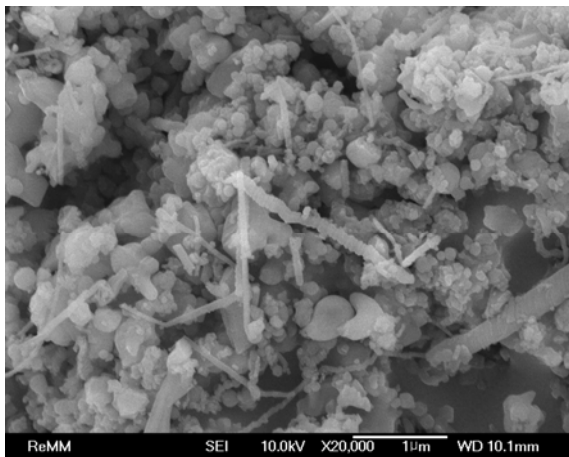
б



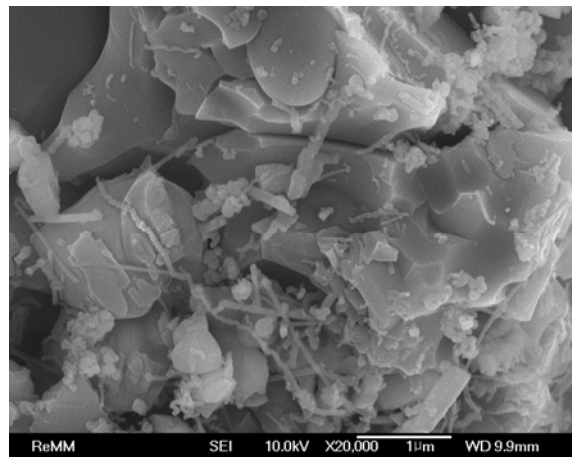
в



г

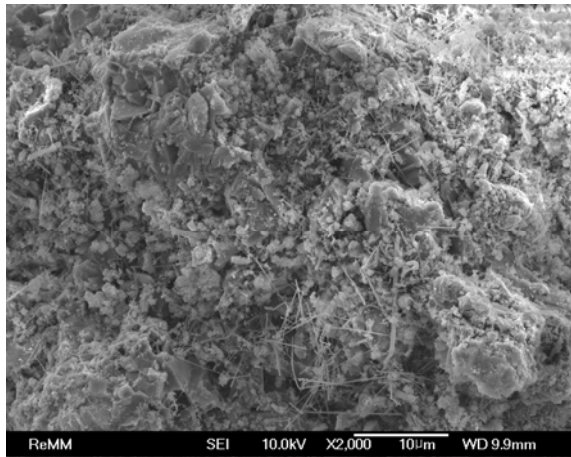


д

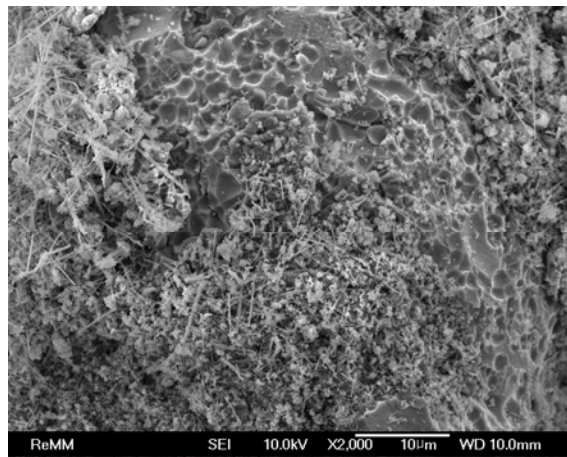


е

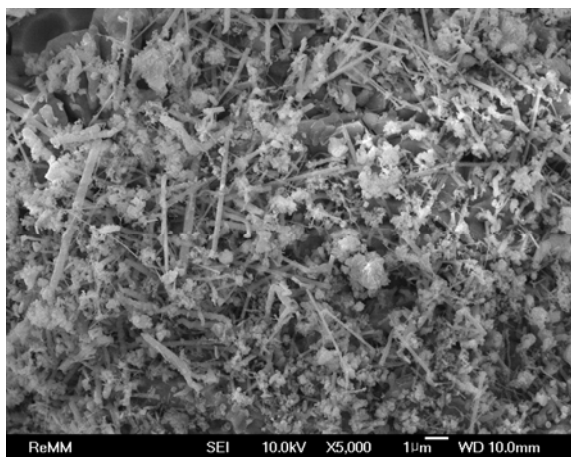
Рис. 11. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)



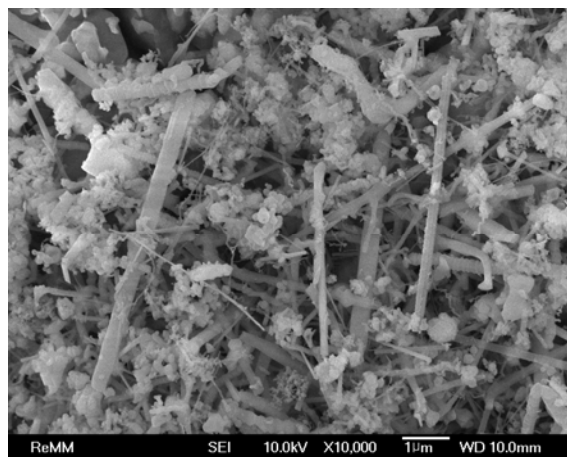
a



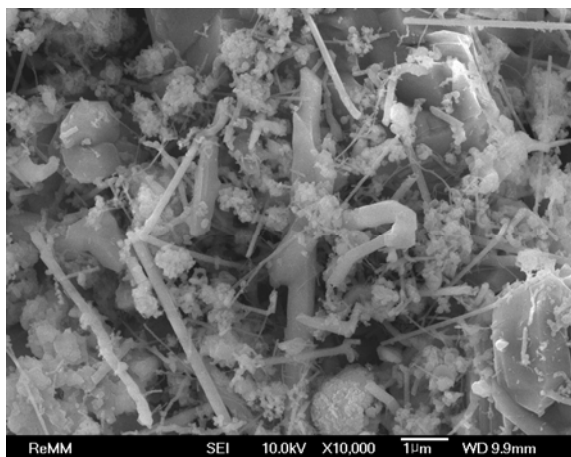
б



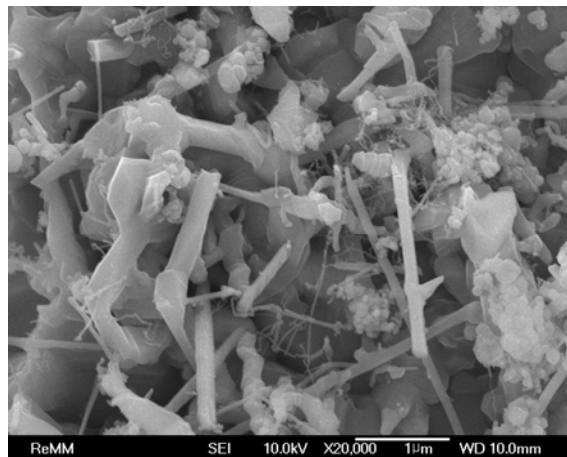
в



г

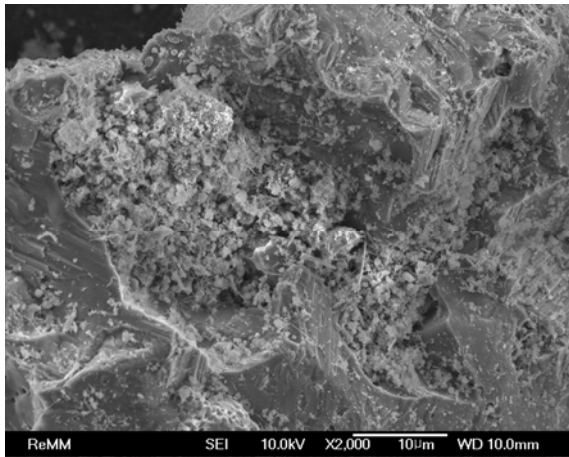


д

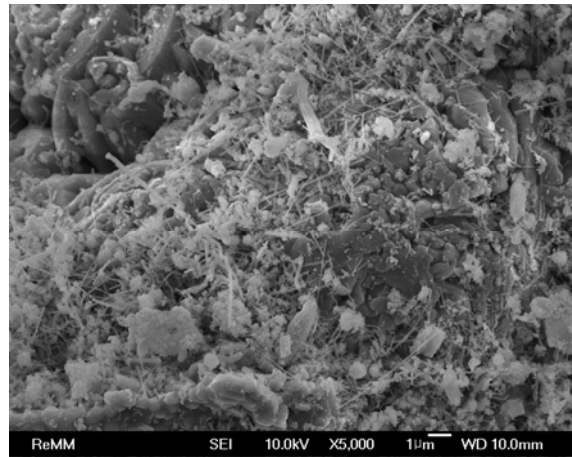


е

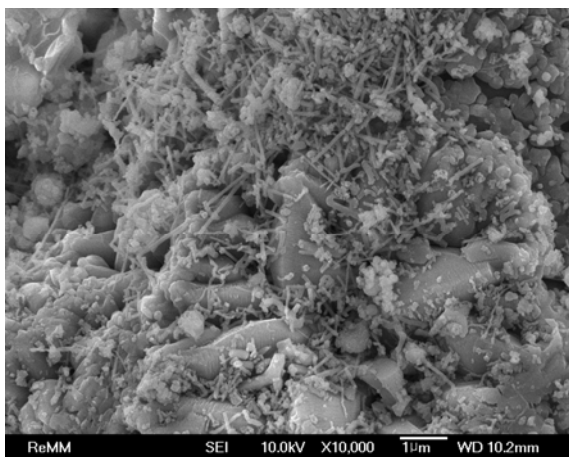
Рис. 12. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6% мас.)



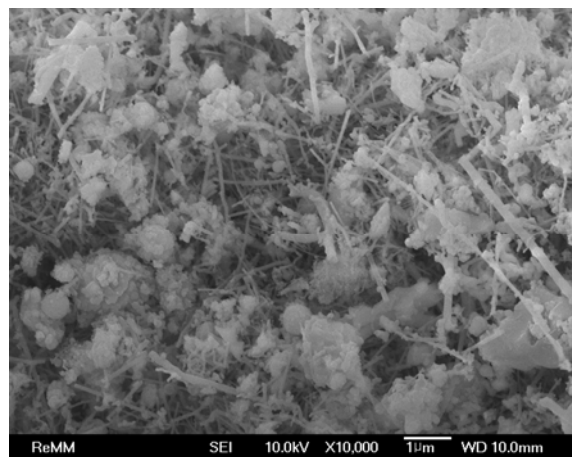
a



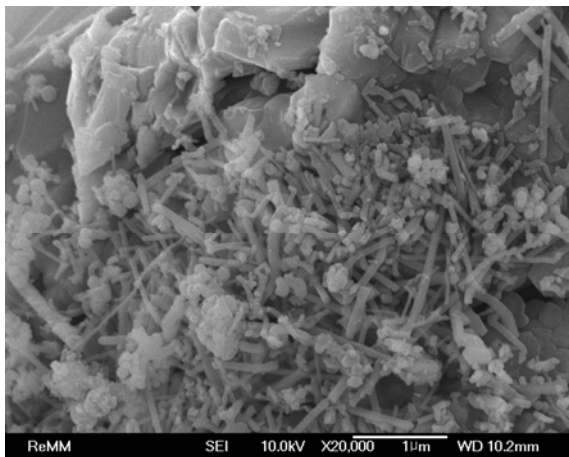
б



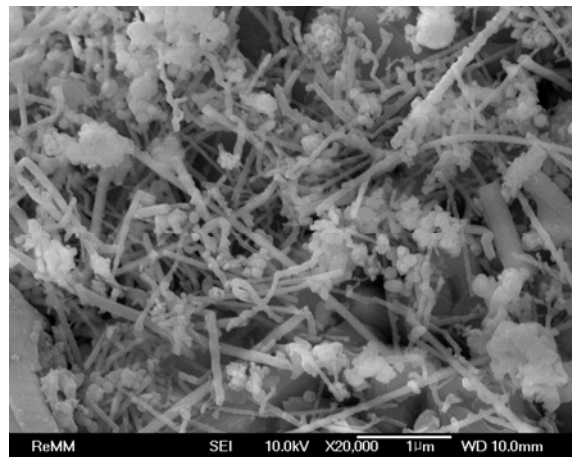
в



г

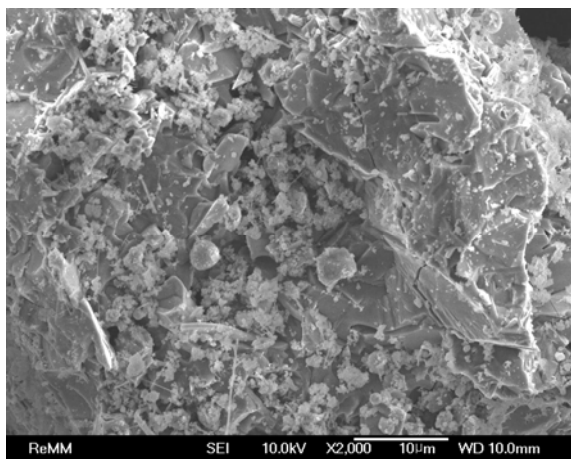


д

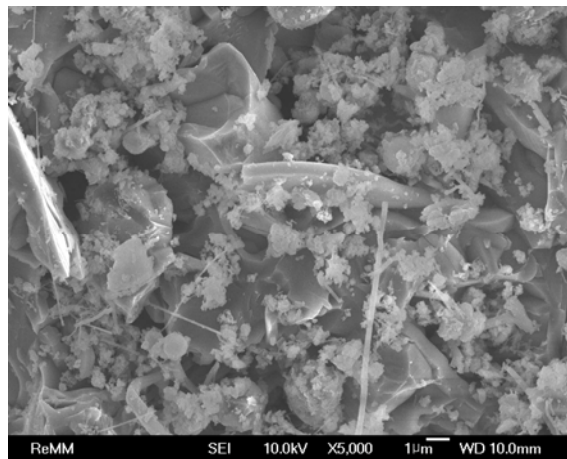


е

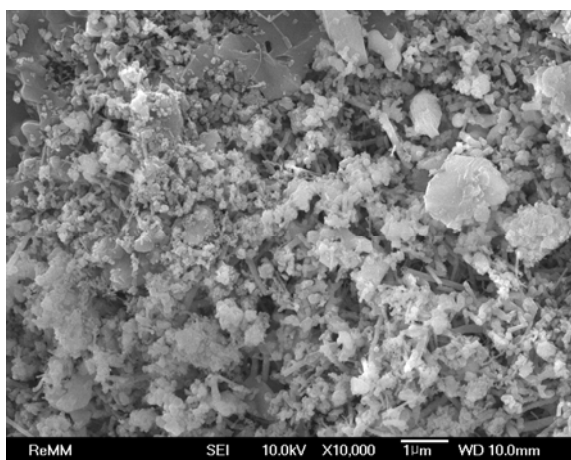
Рис. 13. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5% мас.)



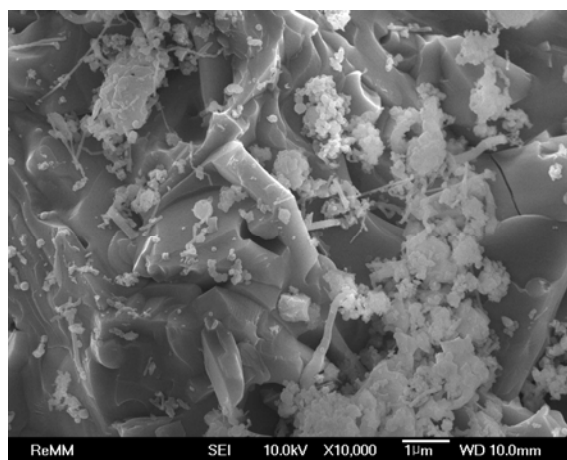
a



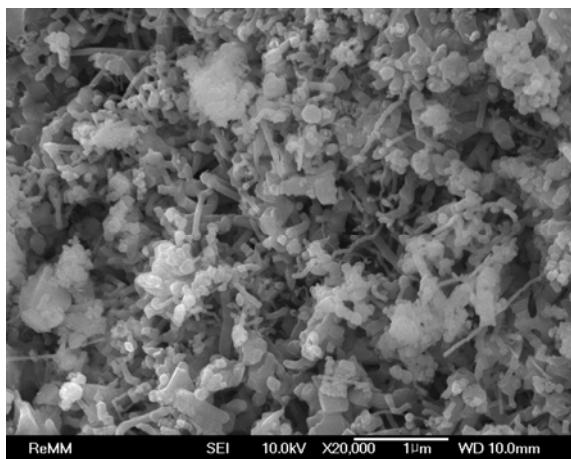
б



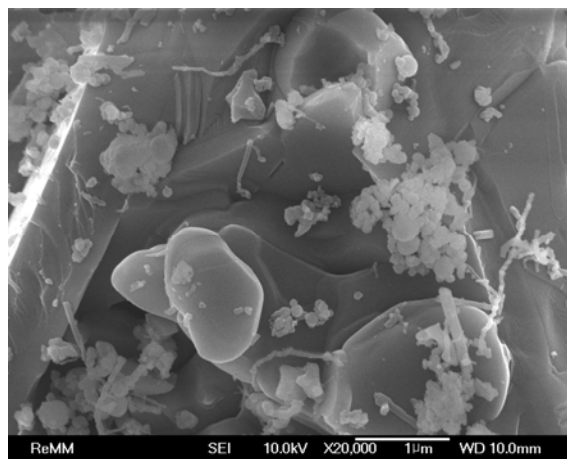
в



г

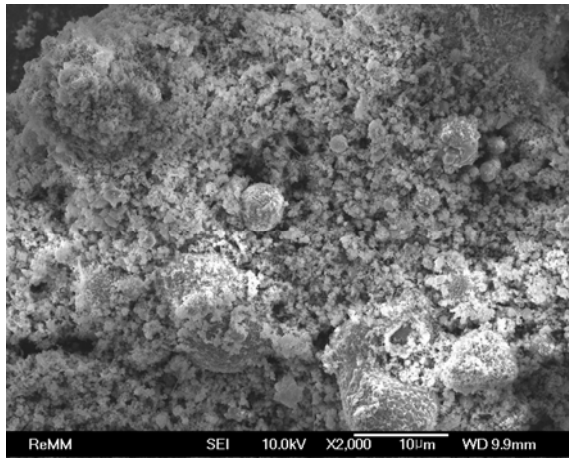


д

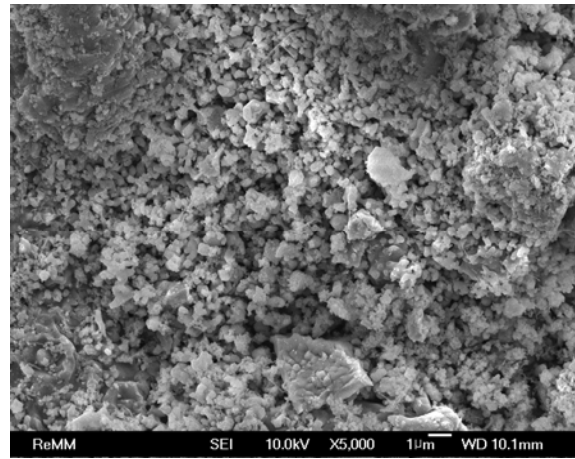


е

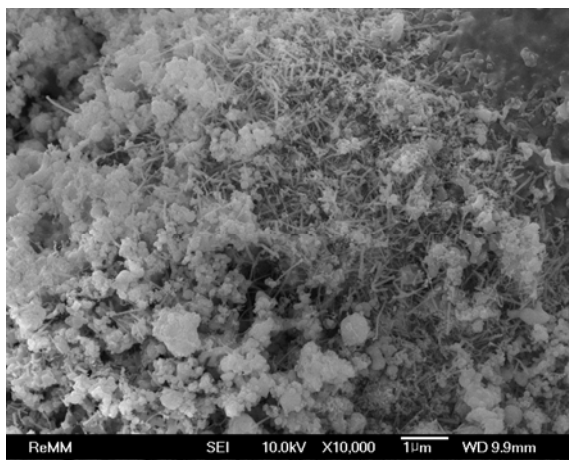
Рис. 14. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (44,4 % мас.)



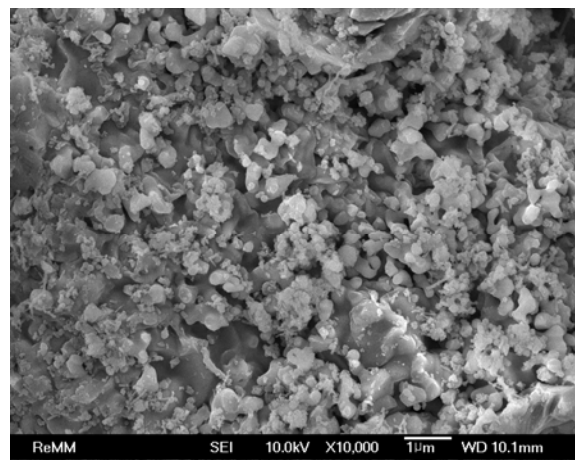
a



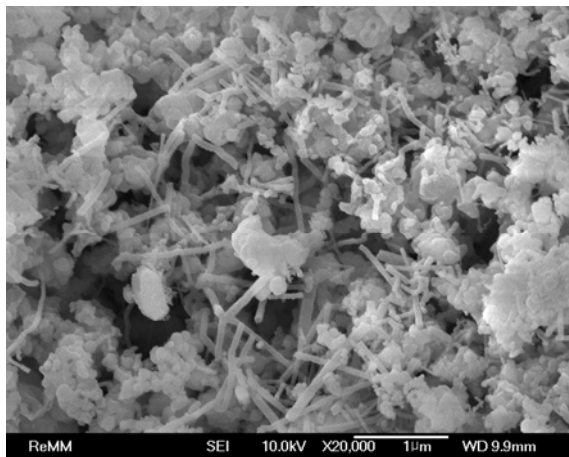
б



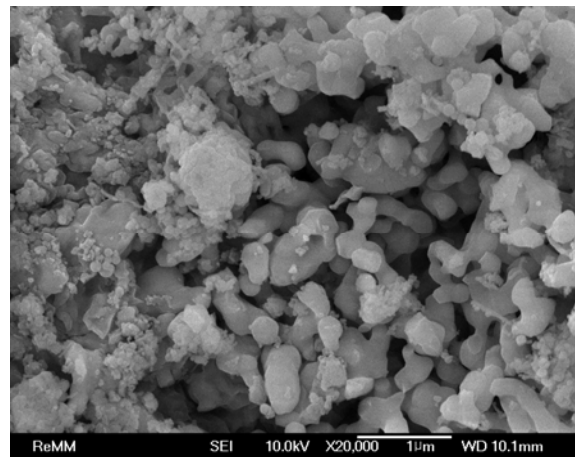
в



г



д

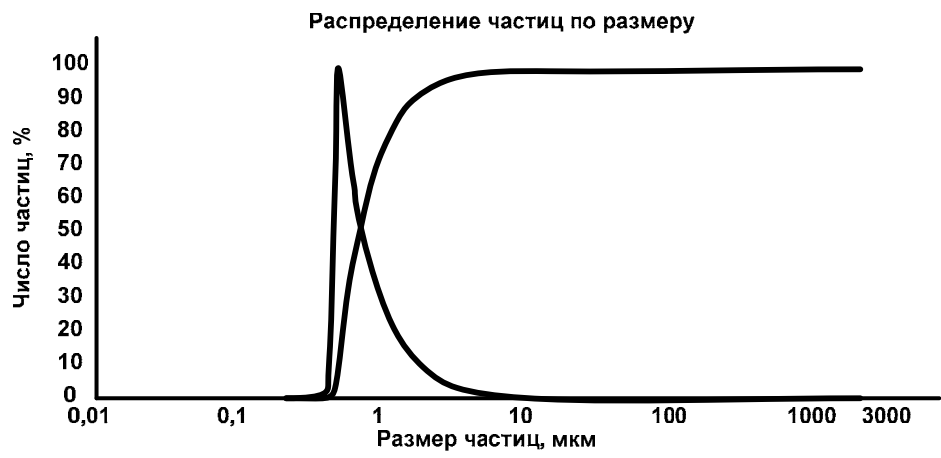


е

Рис. 15. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (80% мас.)



a



б



в

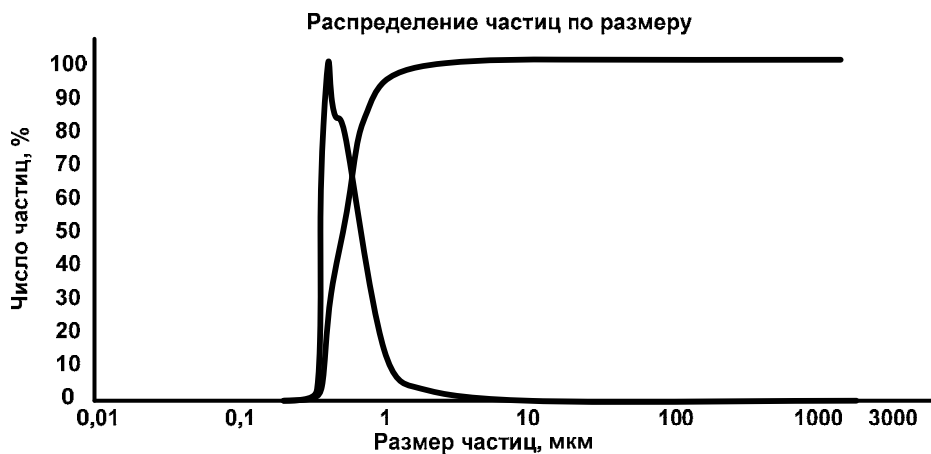
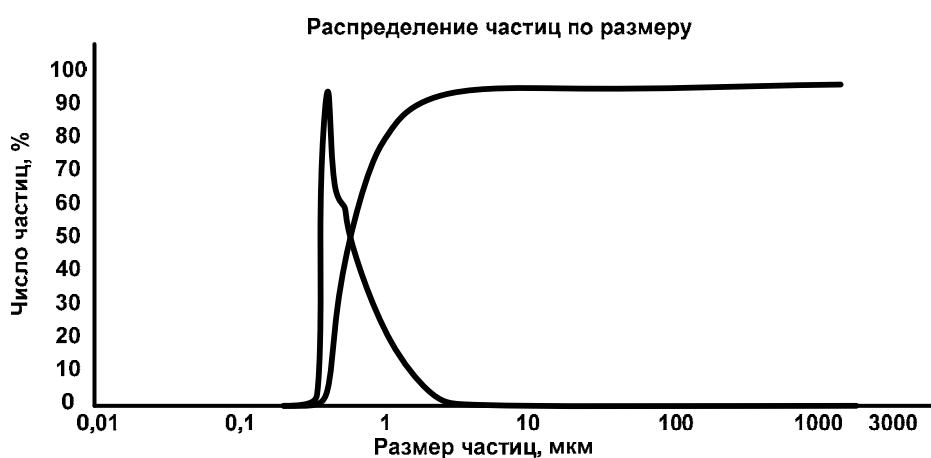


Рис. 16. Дисперсность дезагрегированных промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома:
 а – образец 25; б – образец 26; в – образец 27;
 г – образец 28; д – образец 29; е – образец 32 (табл. 5.11)

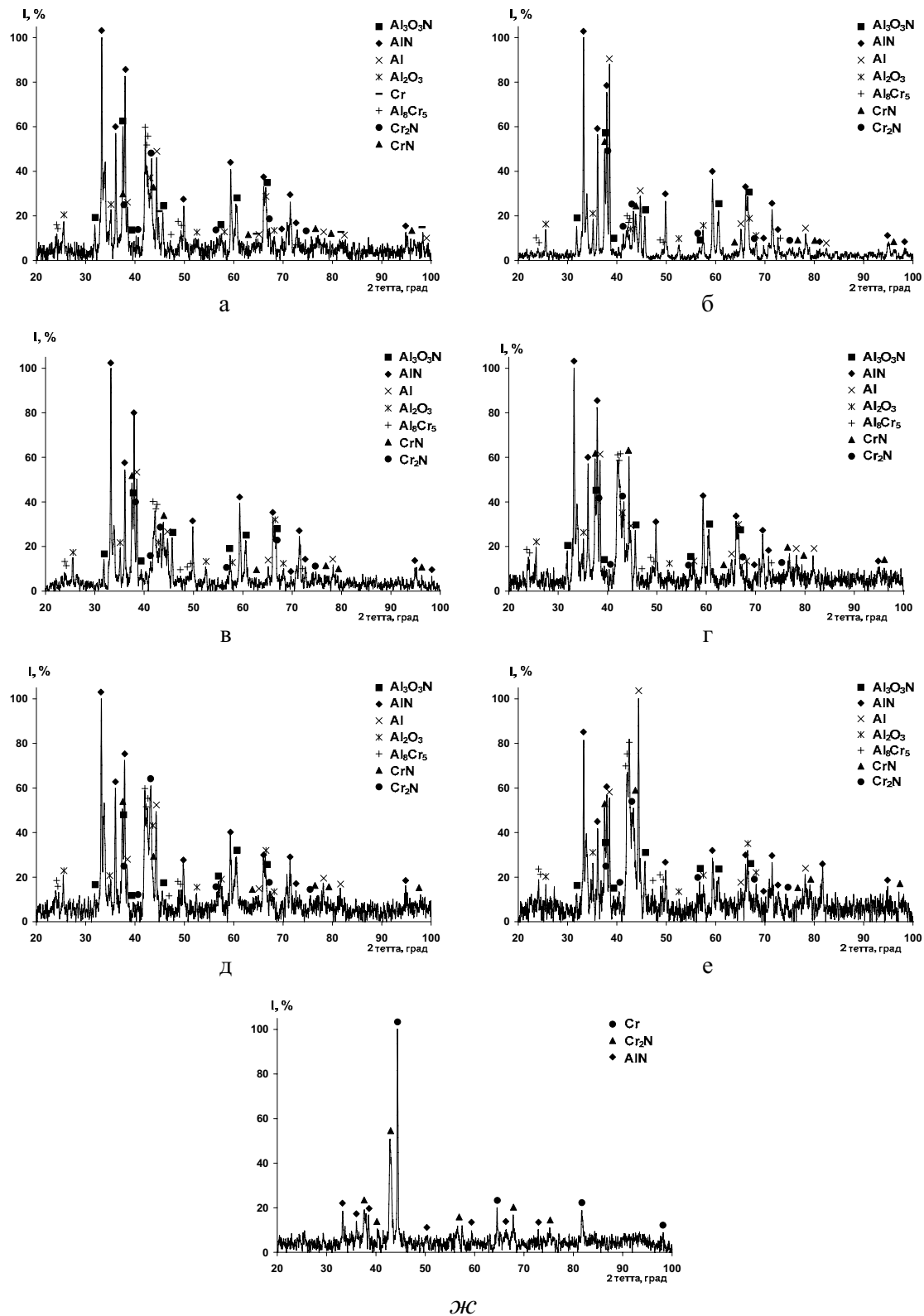
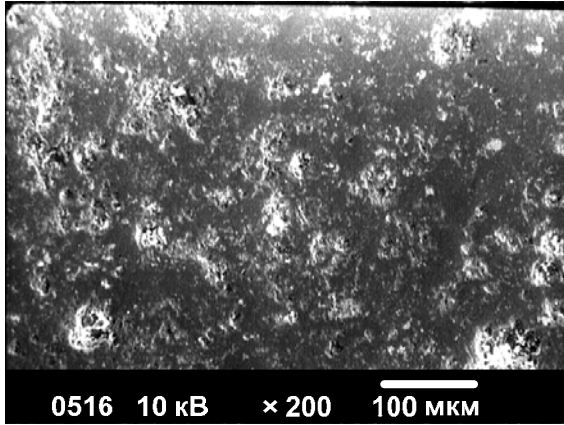
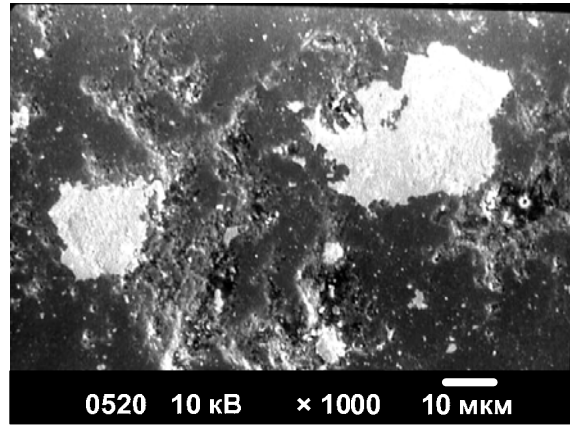


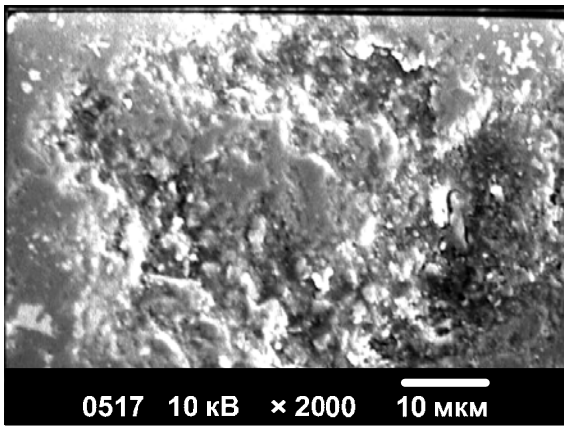
Рис. 17. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома:
а – образец 24; б – образец 25; в – образец 26; г – образец 27;
д – образец 28; е – образец 29; ж – образец 32 (табл. 5.11)



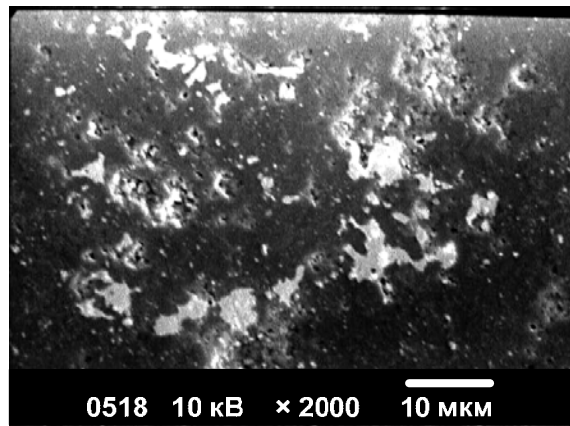
a



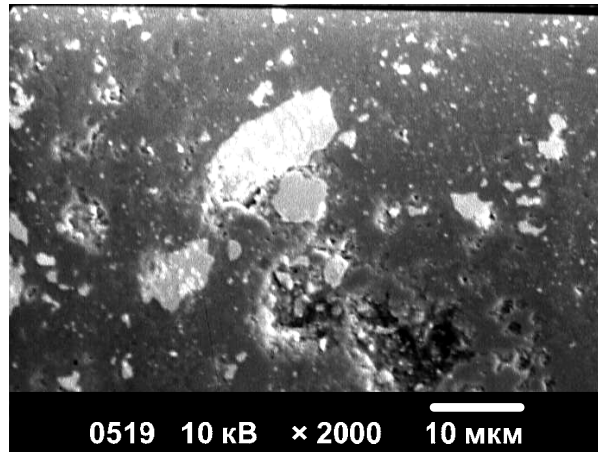
б



в



г



д

Рис. 18. Микрофотографии спеченного образца на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7% мас.)

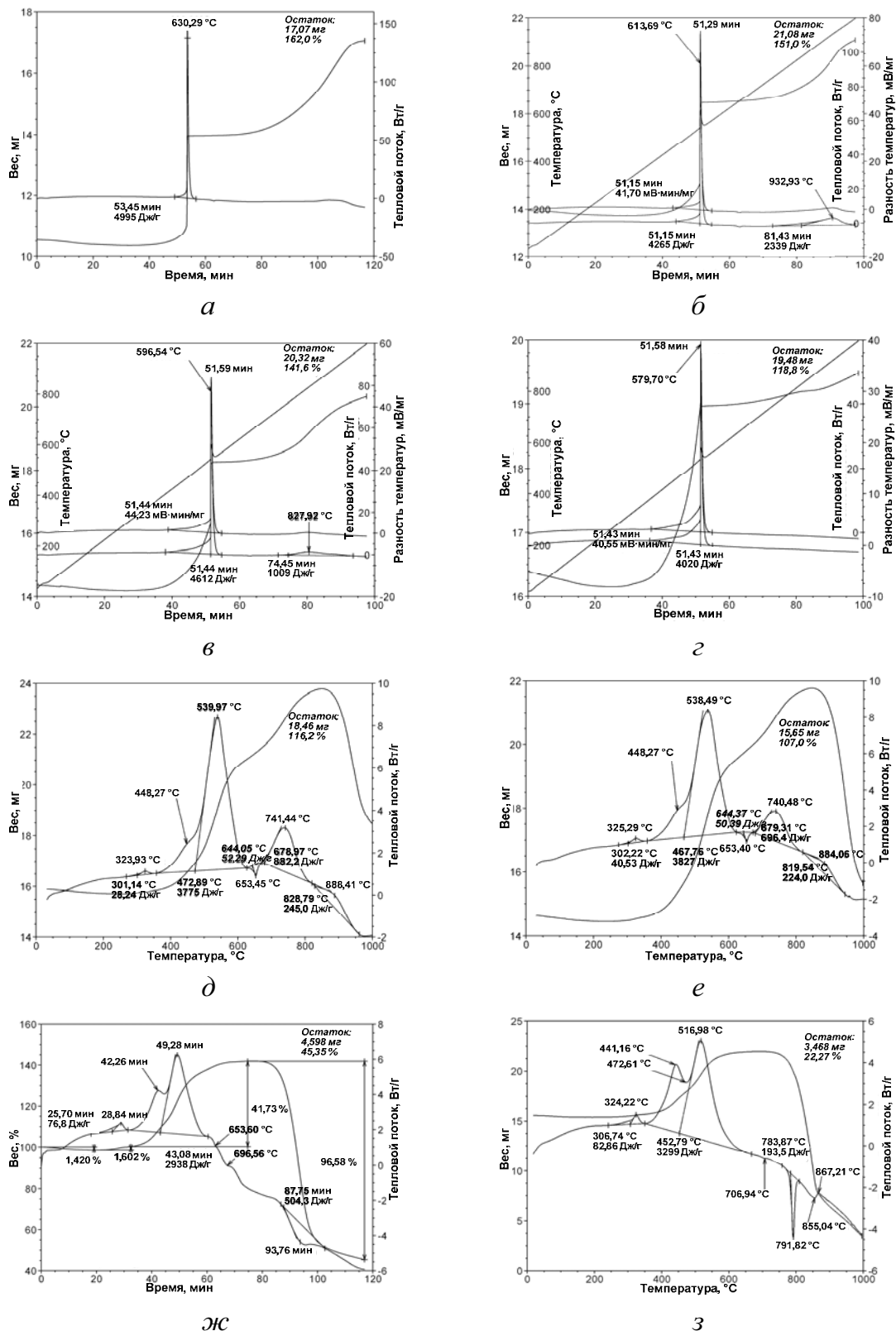
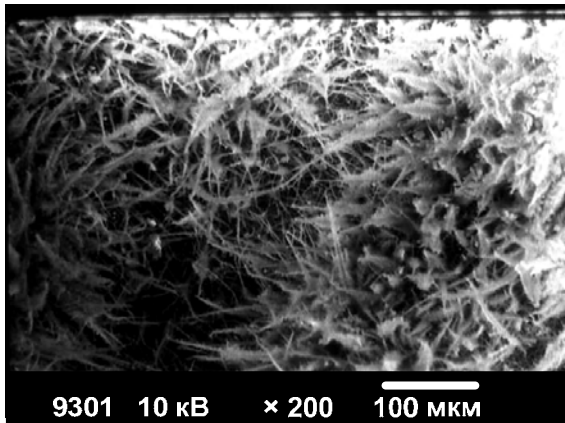
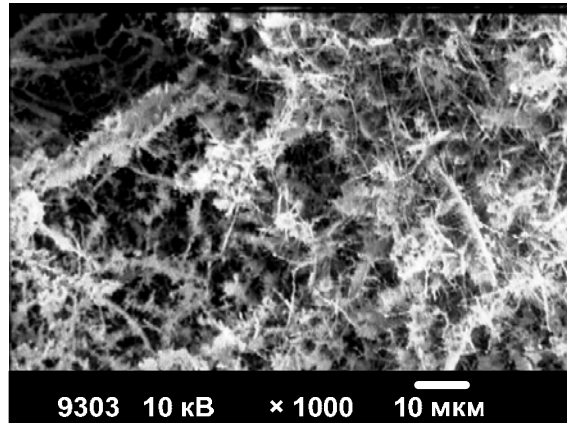


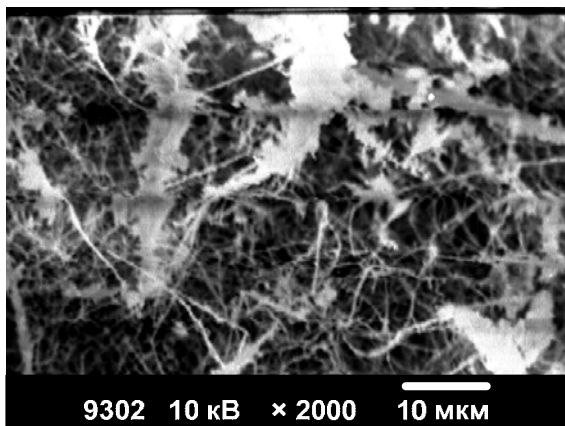
Рис. 19. Термограммы смесей НП алюминия с НП молибдена:
 а – образец 7; б – образец 19; в – образец 20; г – образец 21;
 д – образец 22; е – образец 23; ж – образец 31; з – образец 9 (табл. 5.14)



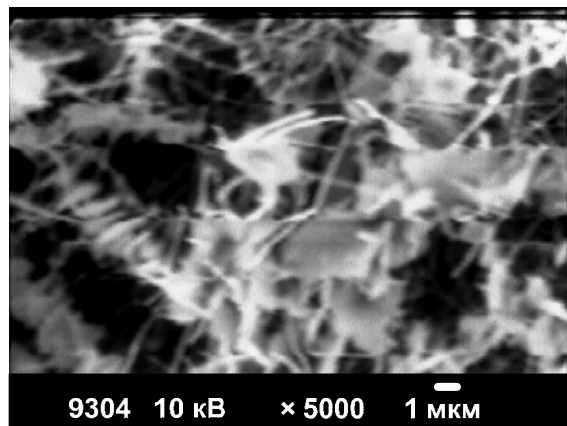
a



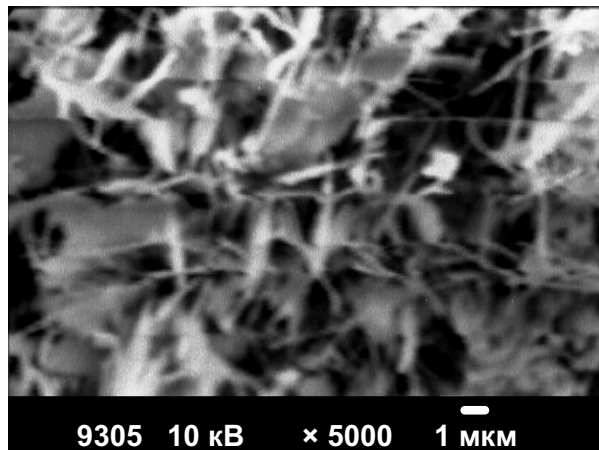
б



в

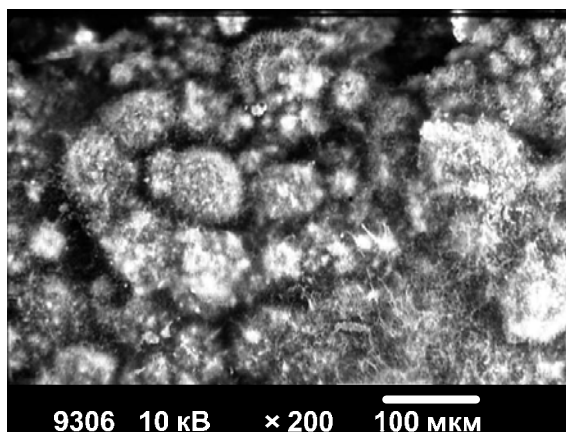


г

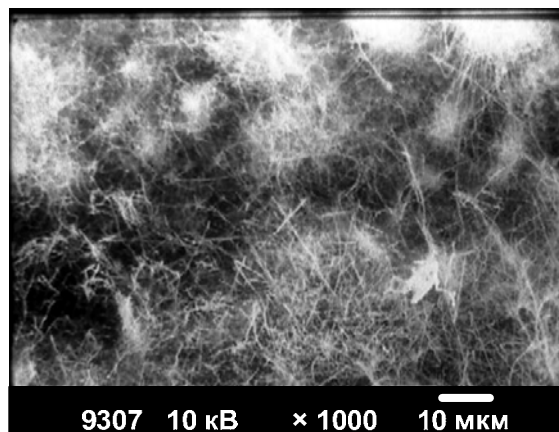


д

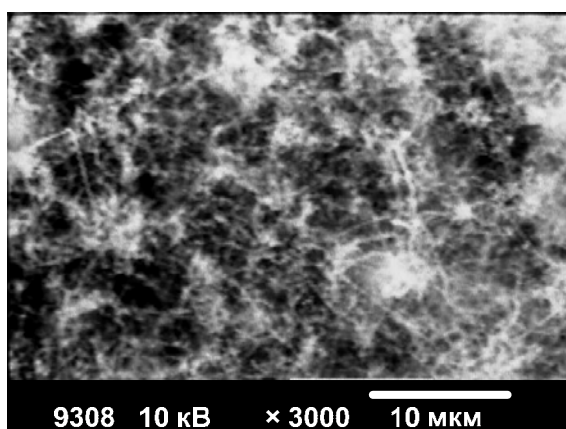
Рис. 20. Микрофотографии продуктов сгорания смеси НП алюминия и молибдена (28,6% мас.)



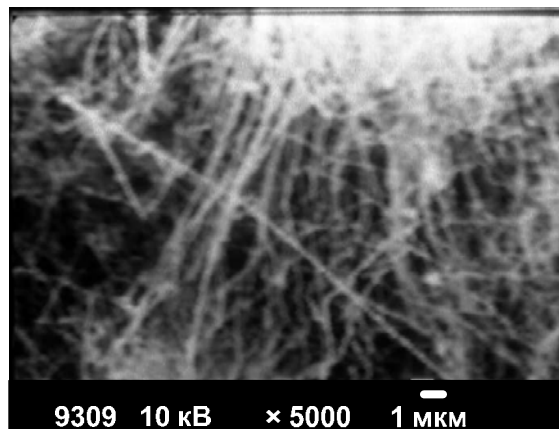
а



б

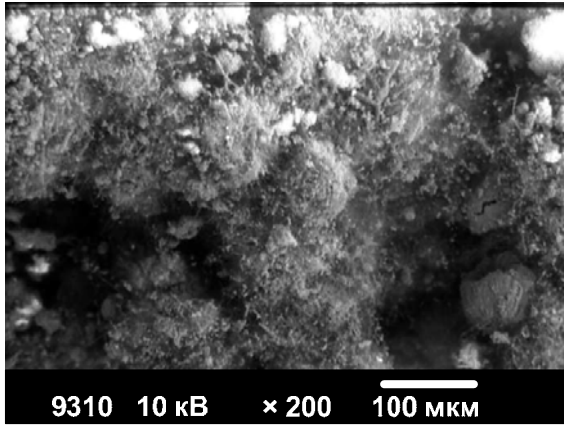


в

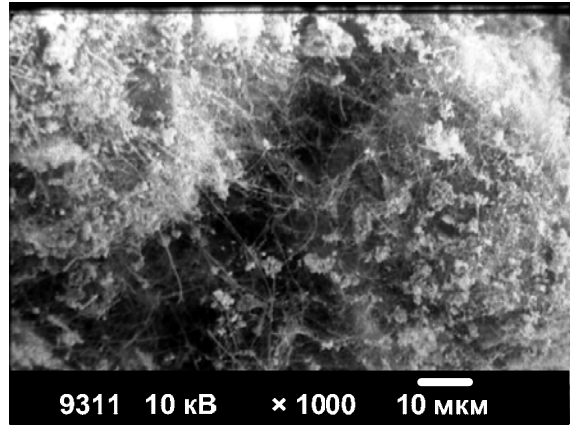


г

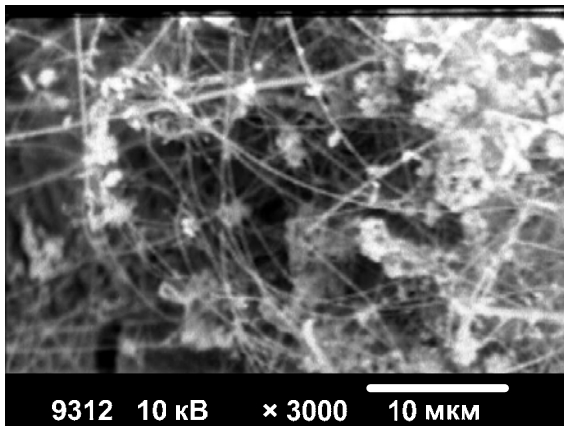
Рис. 21. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (9,1 % мас.)



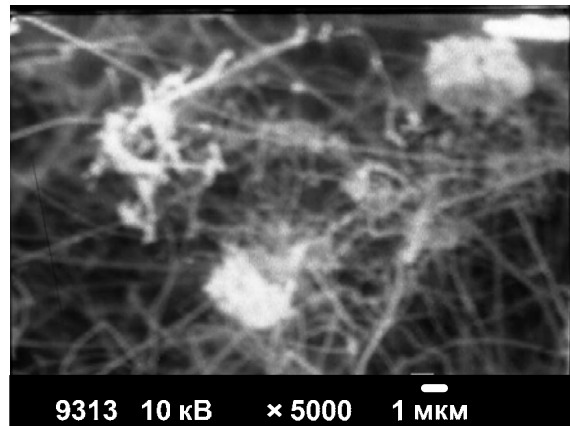
a



б

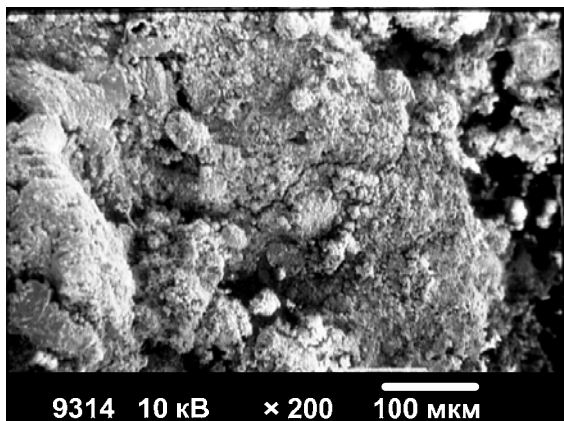


в

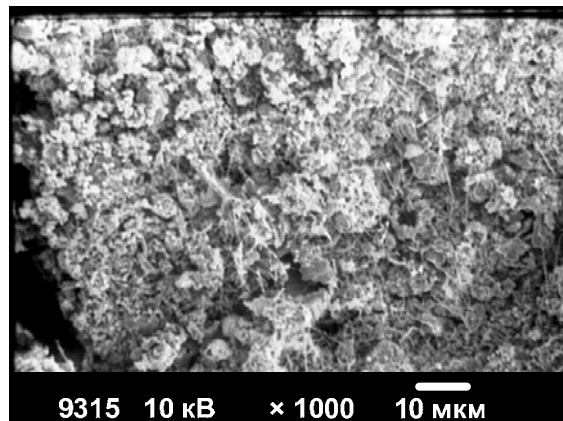


г

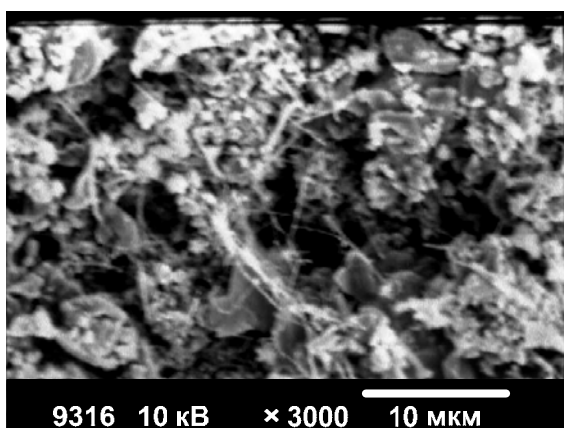
Рис. 22. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (16,7% мас.)



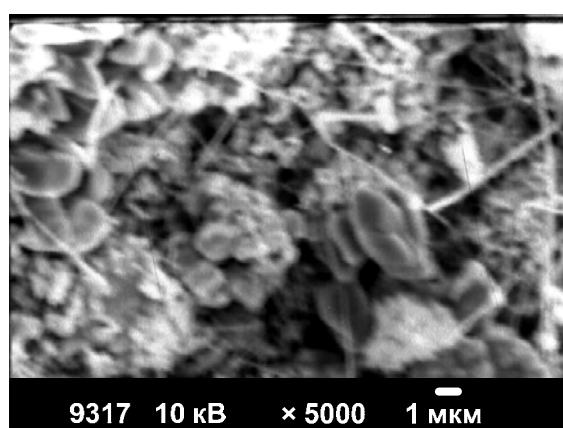
a



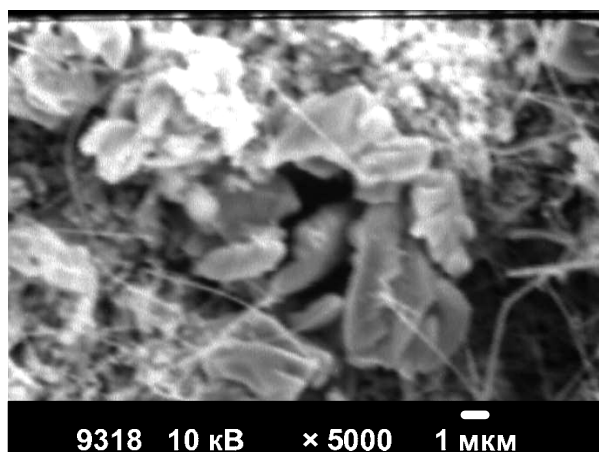
б



в

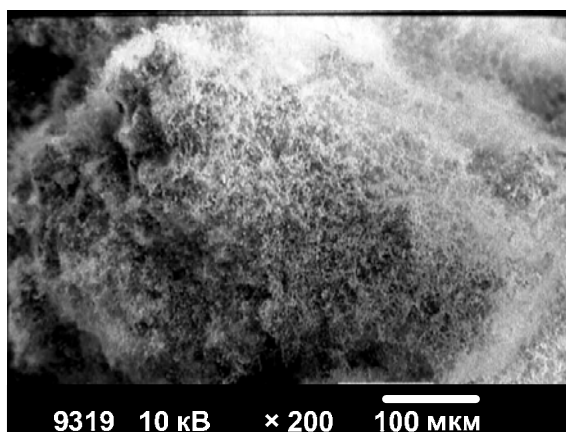


г

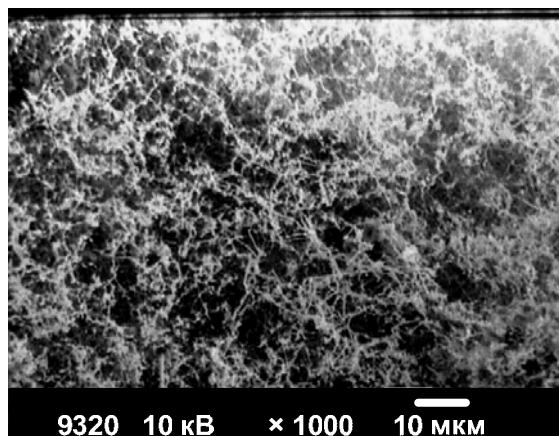


д

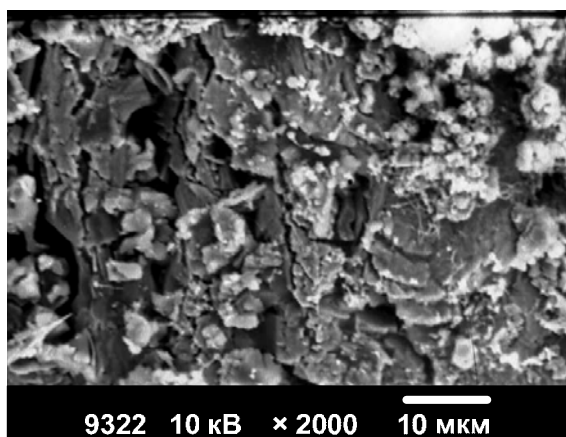
Рис. 23. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (28,6 % мас.)



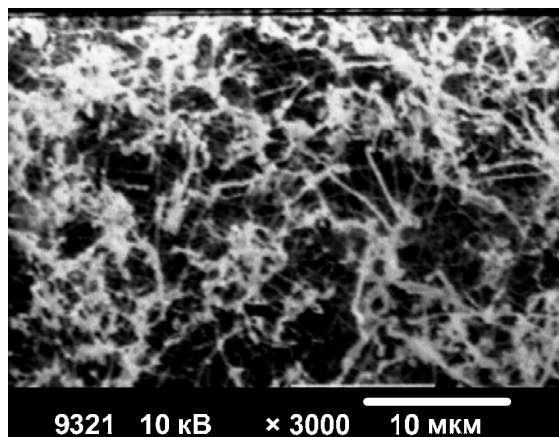
a



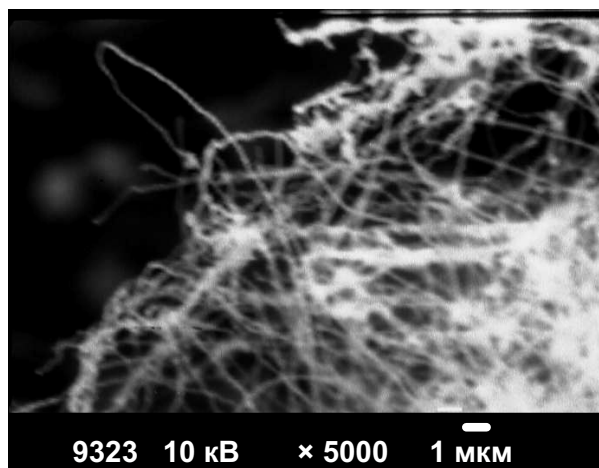
б



в

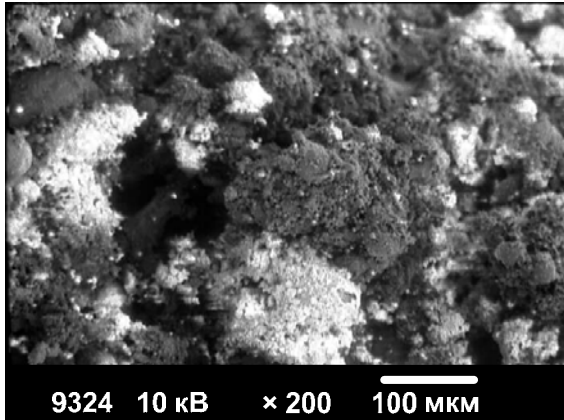


г

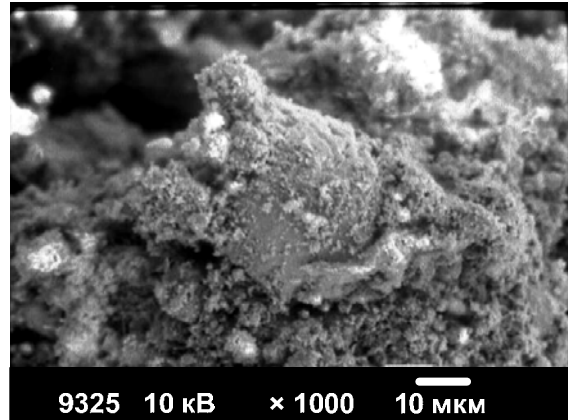


д

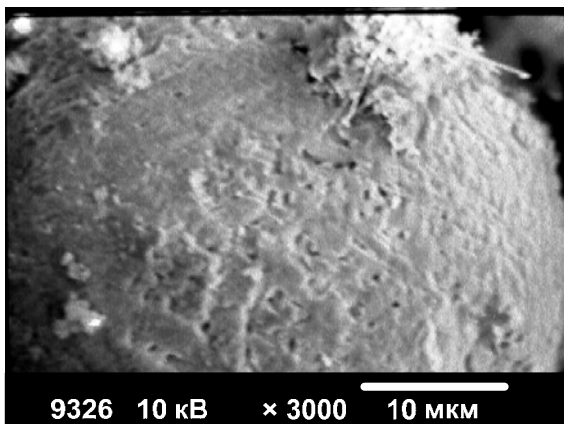
Рис. 24. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (37,5% мас.)



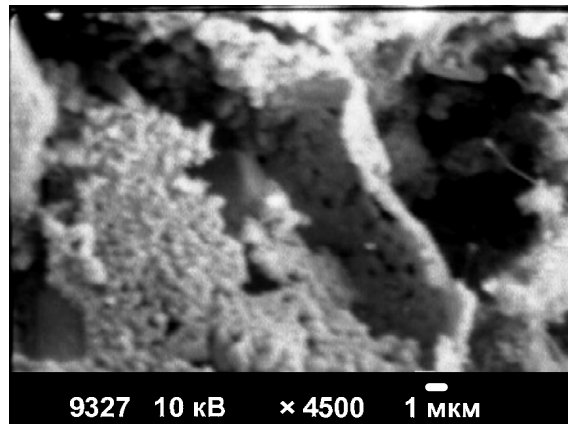
a



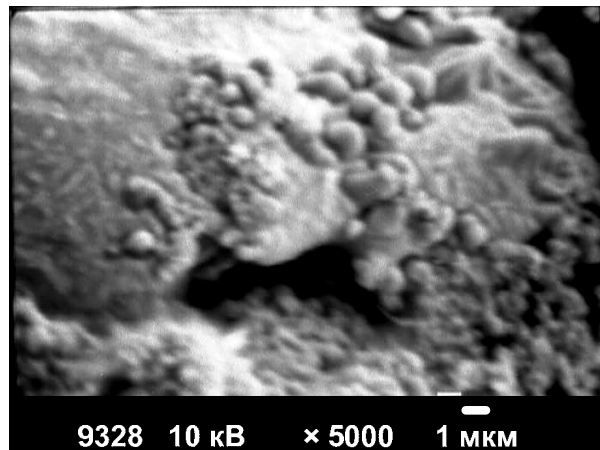
б



в

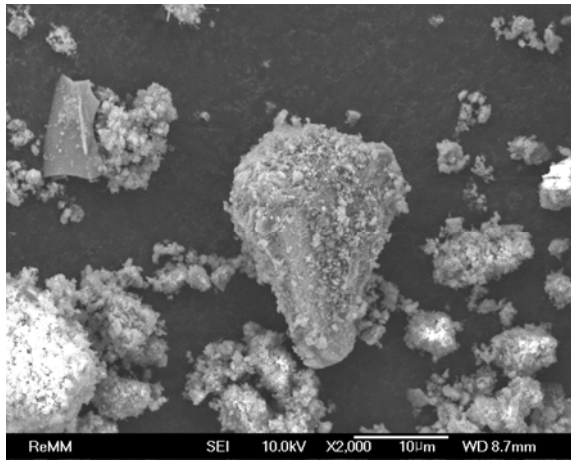


г

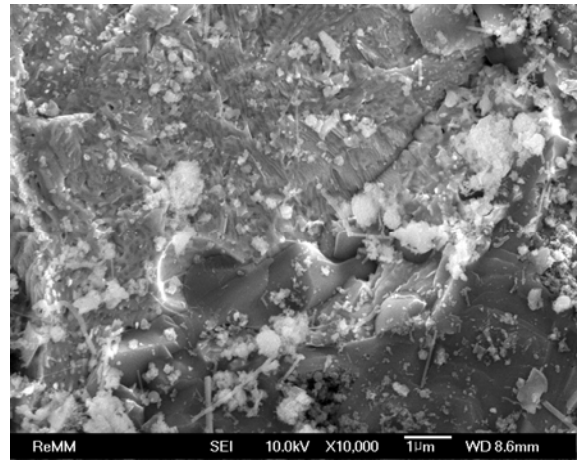


д

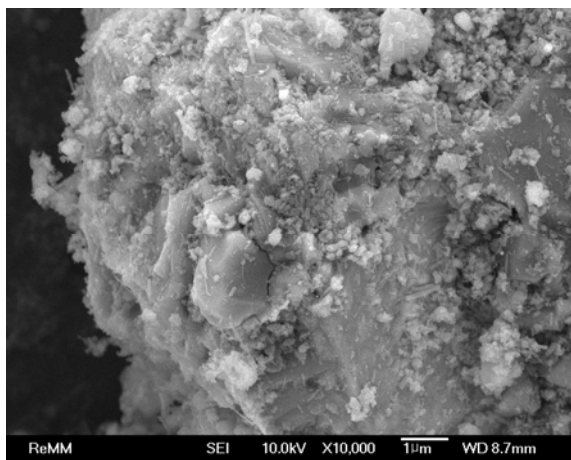
Рис. 25. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (44,4 % мас.)



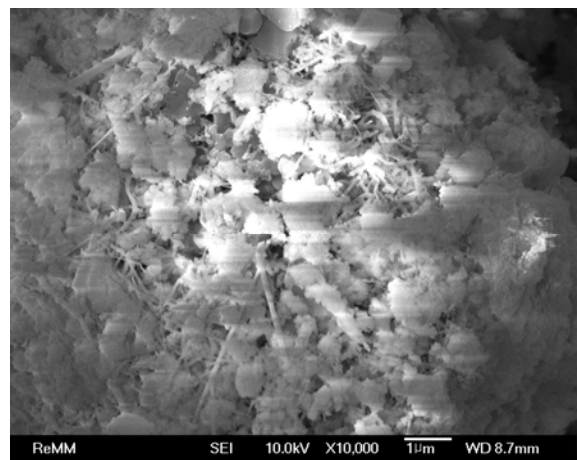
a



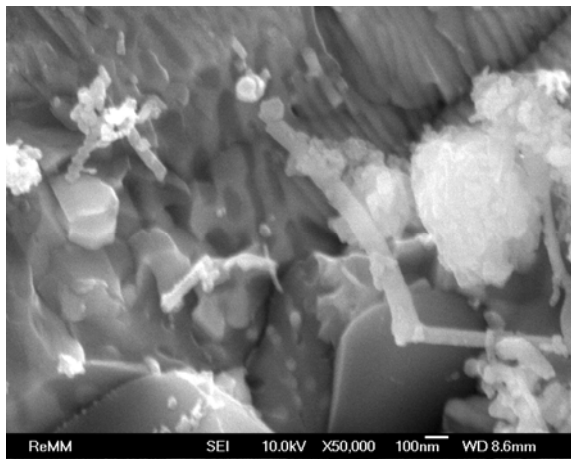
б



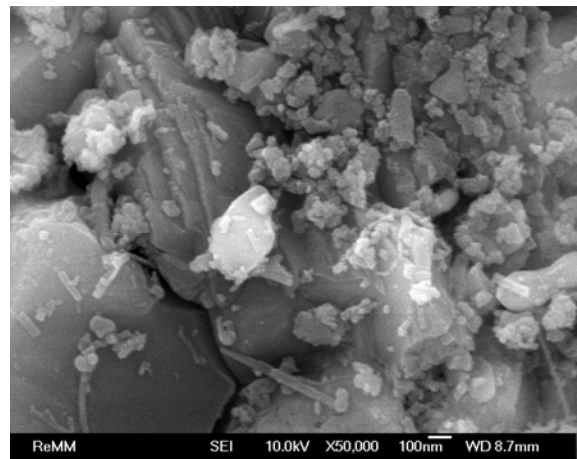
в



г

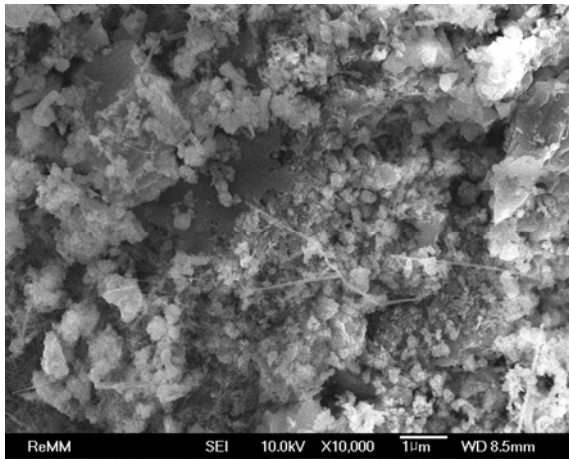


д

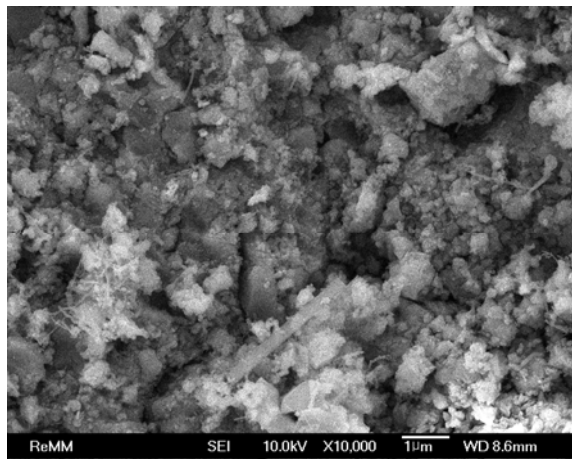


е

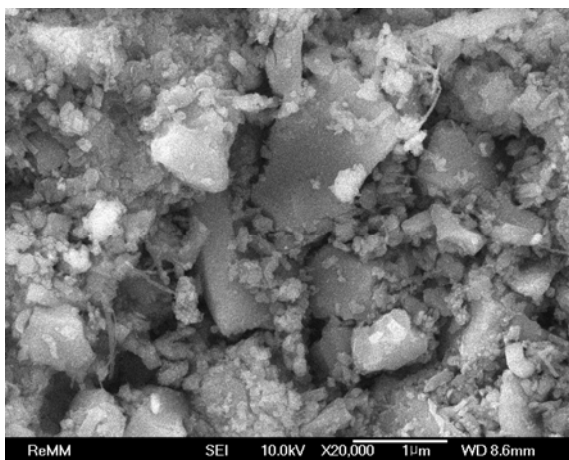
*Рис. 26. Микрофотографии продуктов сгорания смеси
НП алюминия и молибдена (28,6% мас.)*



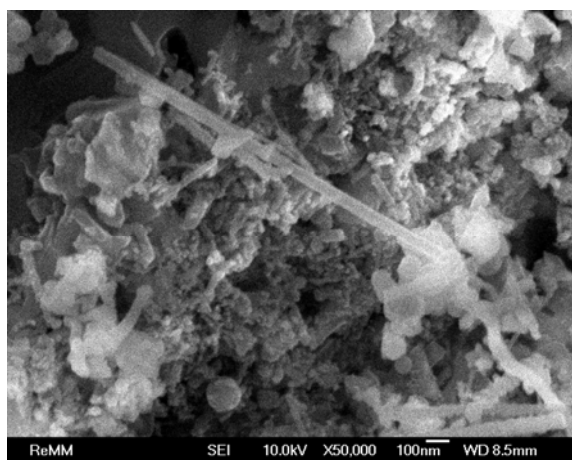
a



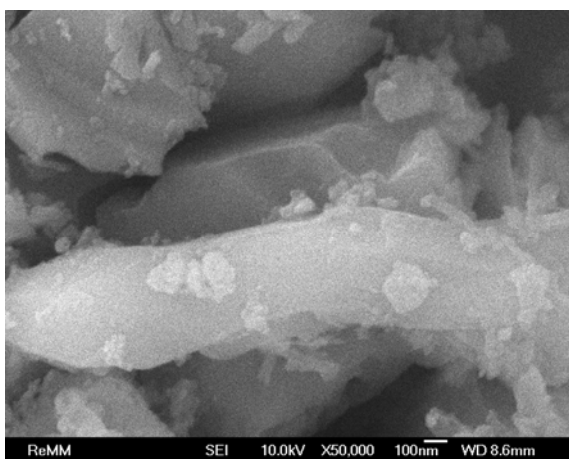
б



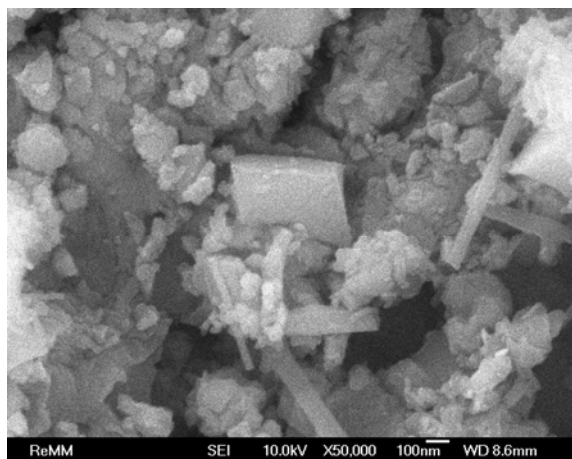
в



г

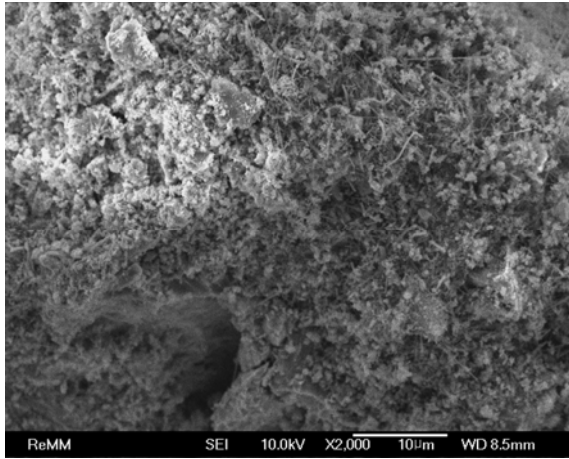


д

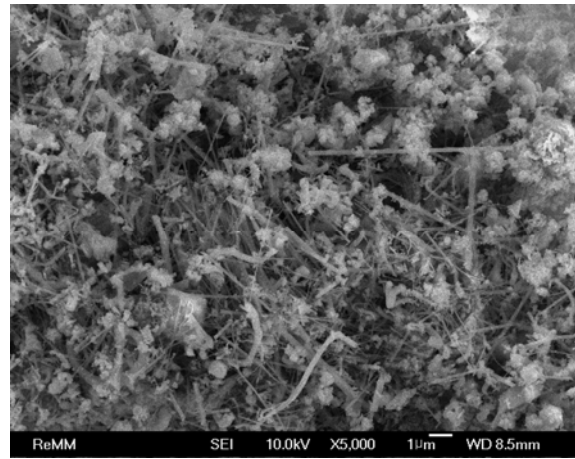


е

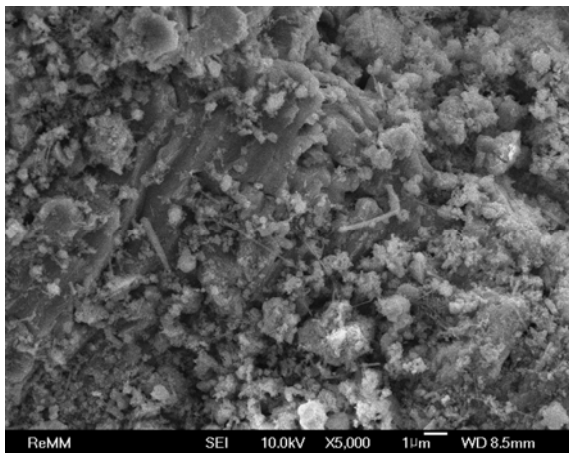
Рис. 27. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (9,1 % мас.)



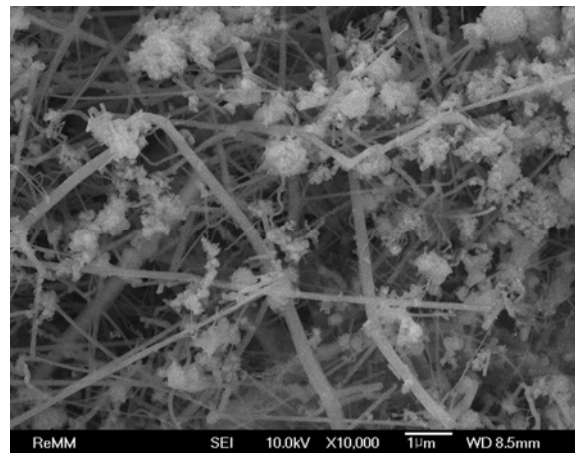
a



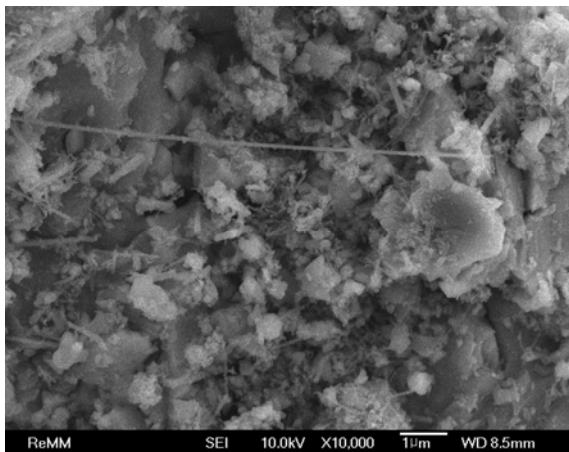
б



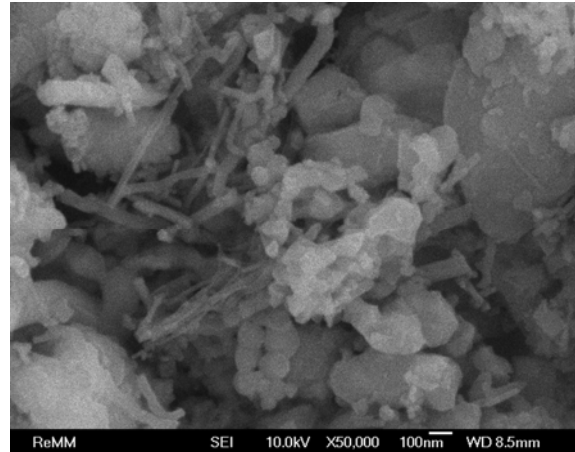
в



г

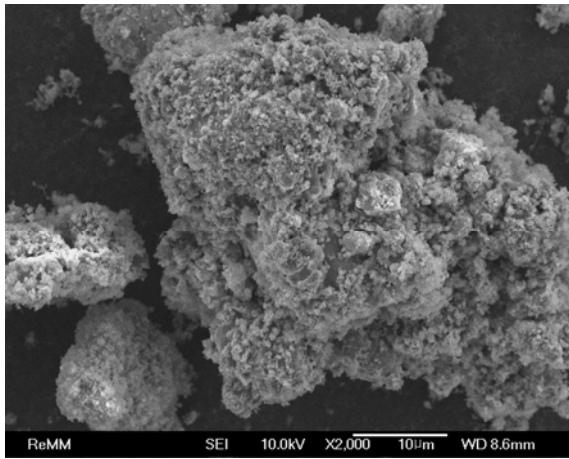


д

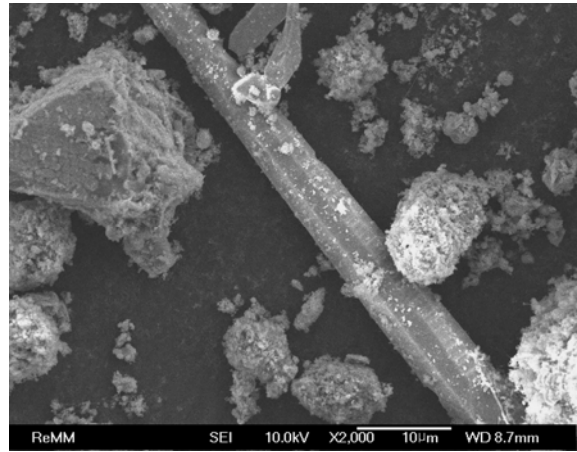


e

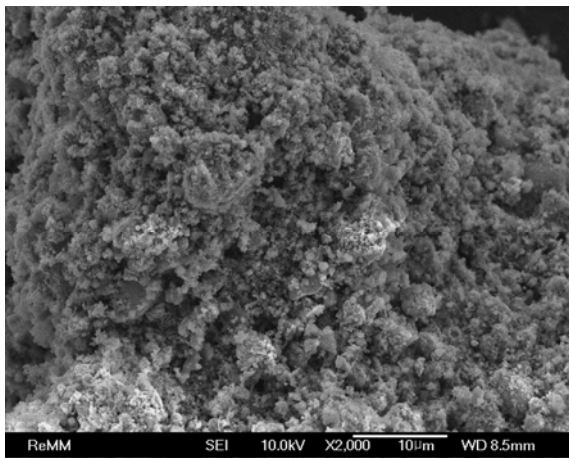
Рис. 28. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (16,7% мас.)



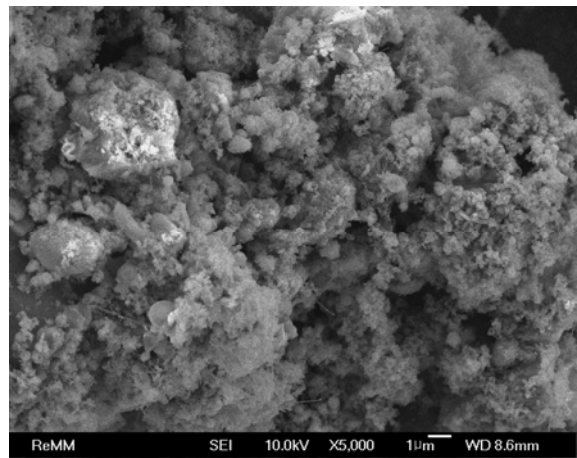
a



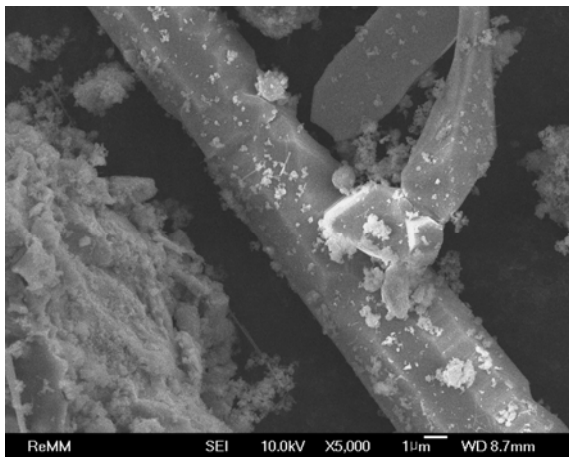
б



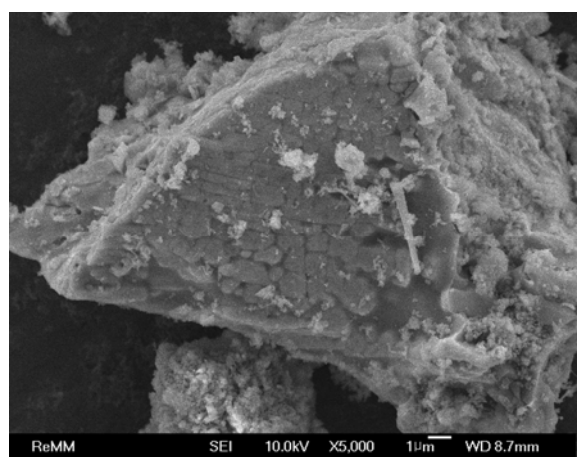
в



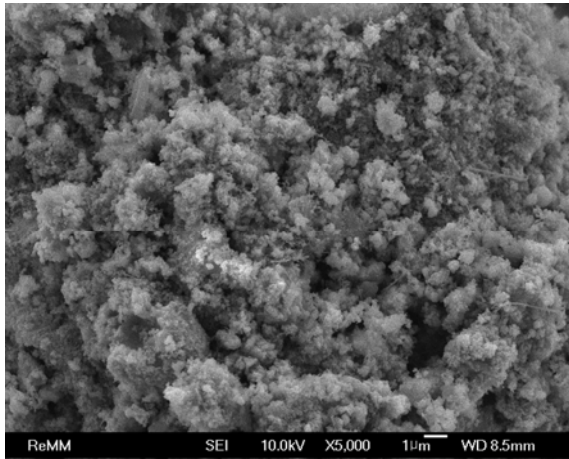
г



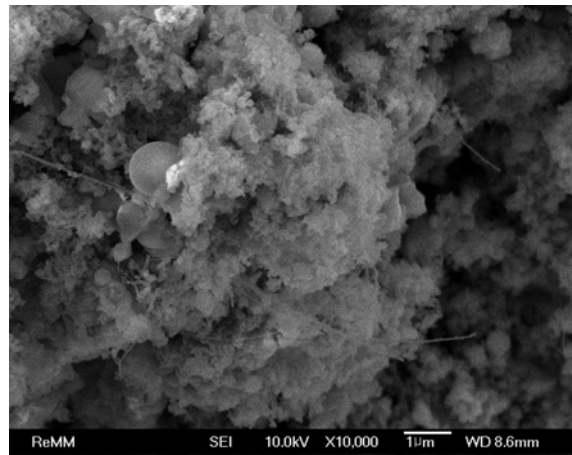
д



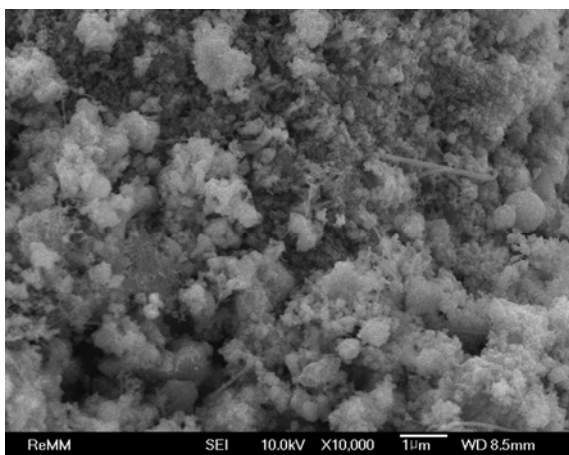
е



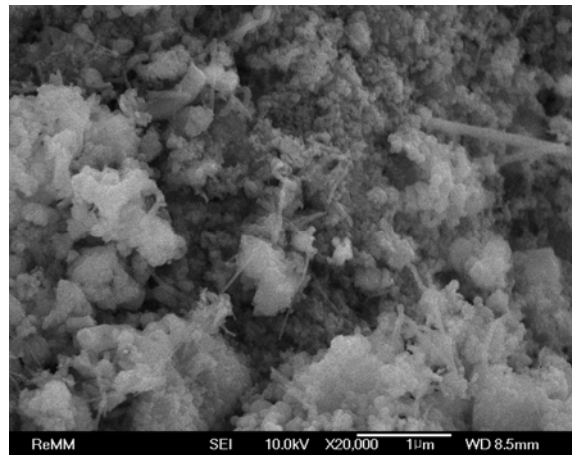
Ж



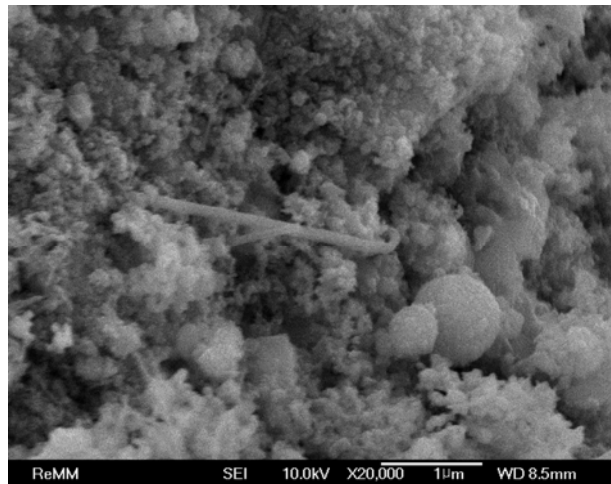
З



И

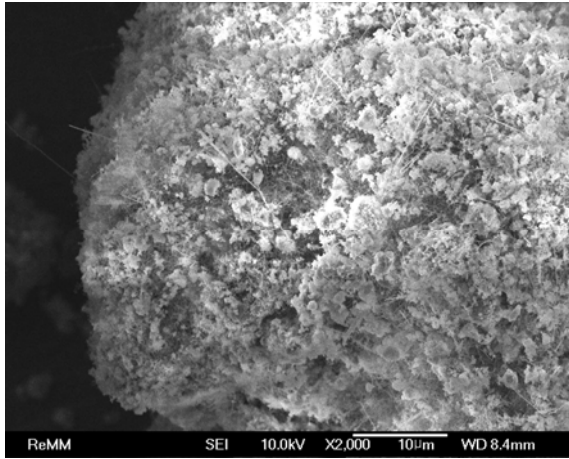


К

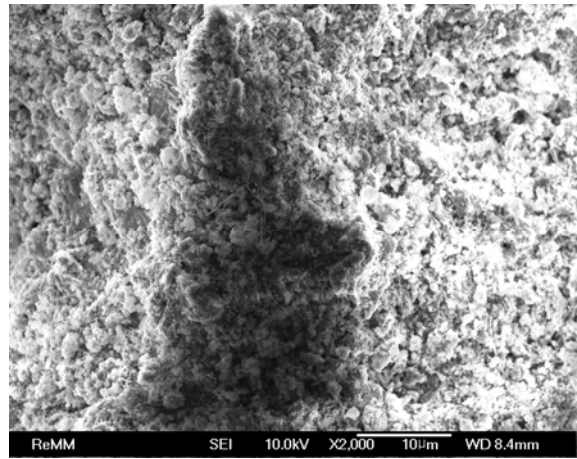


Л

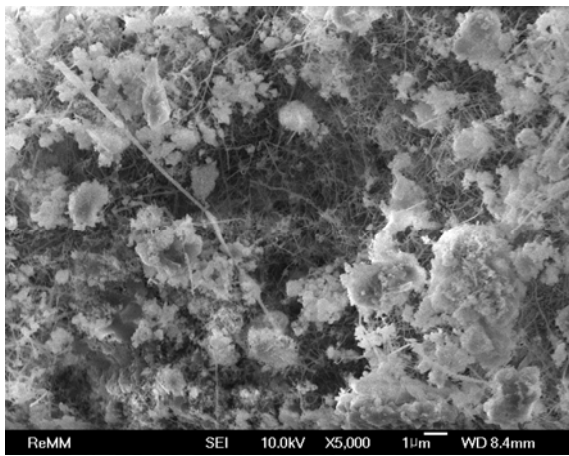
Рис. 29. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (28,6 % мас.)



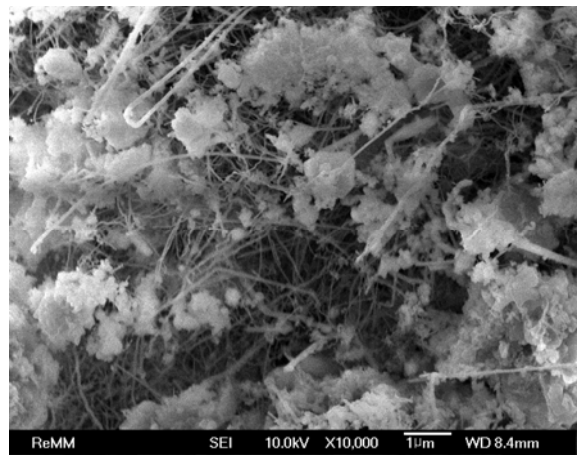
a



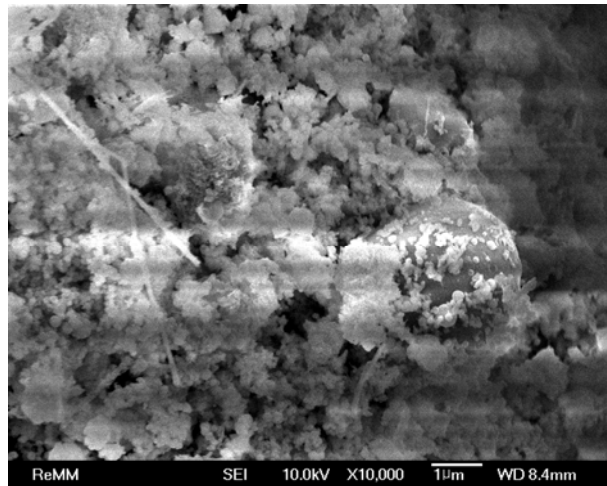
б



в

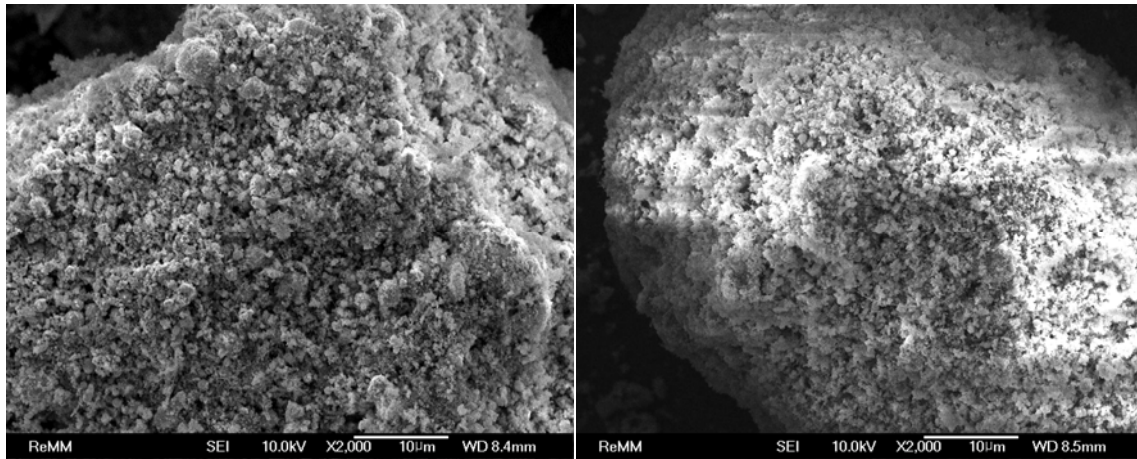


г



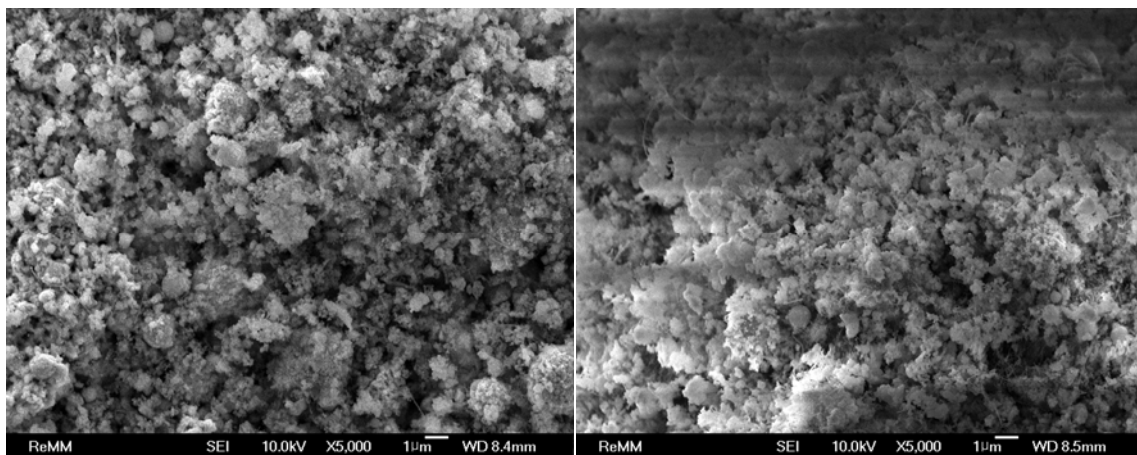
д

Рис. 30. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (37,5% мас.)



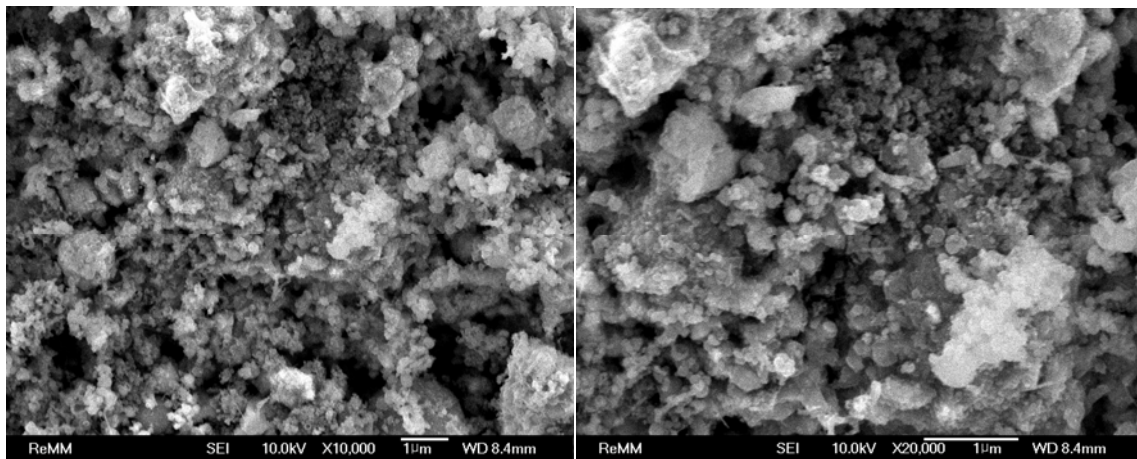
a

б



в

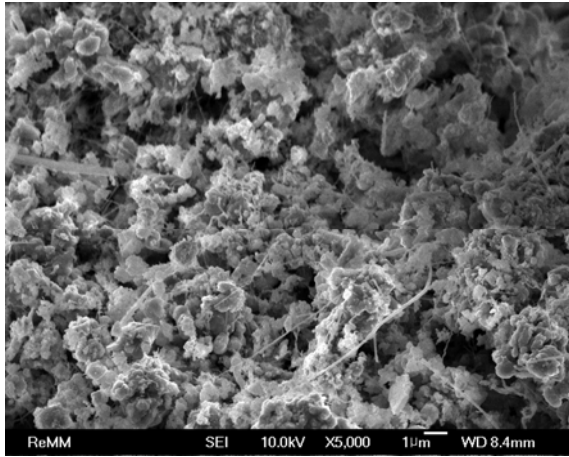
г



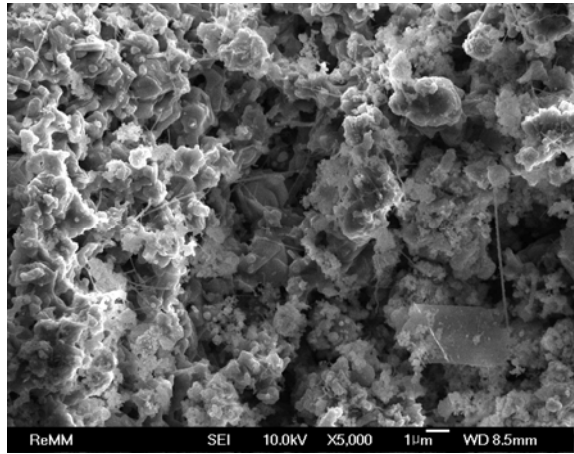
д

е

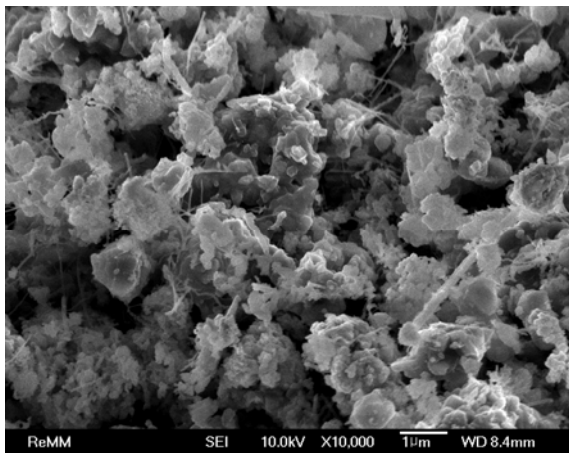
Рис. 31. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (44,4 % мас.)



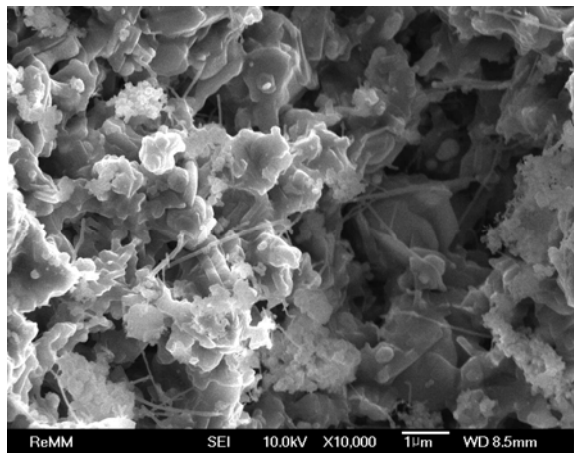
a



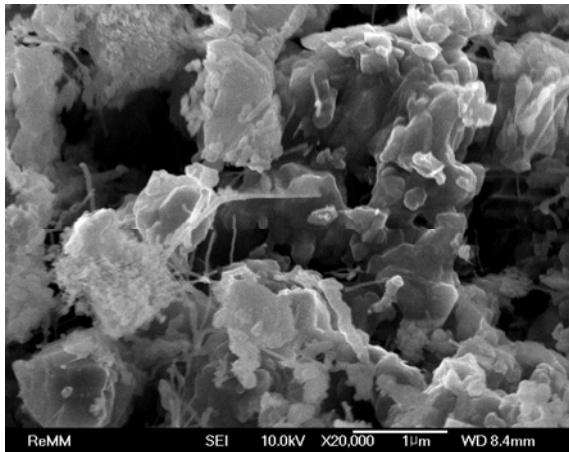
б



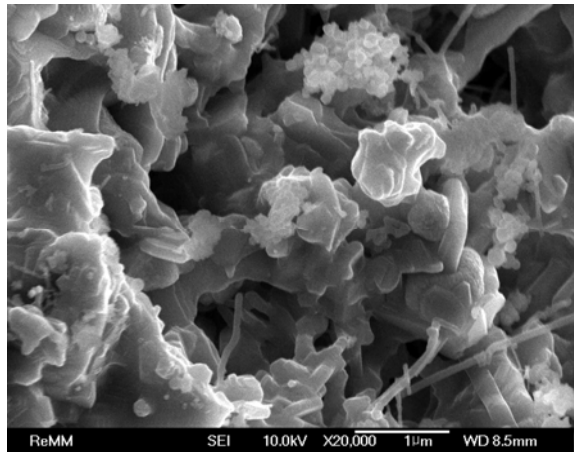
в



г



д



е

Рис. 32. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (80 % мас.)



a



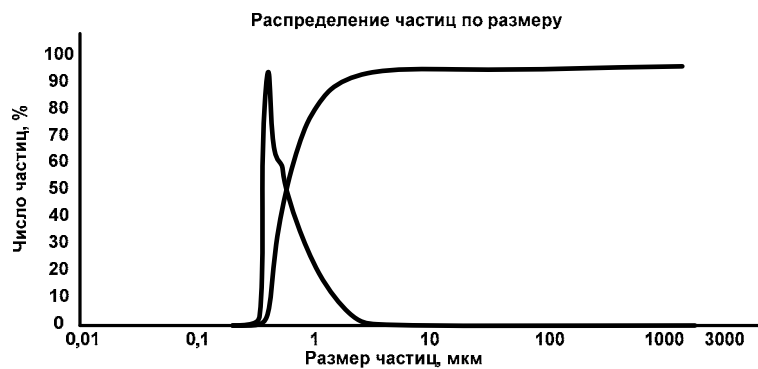
б



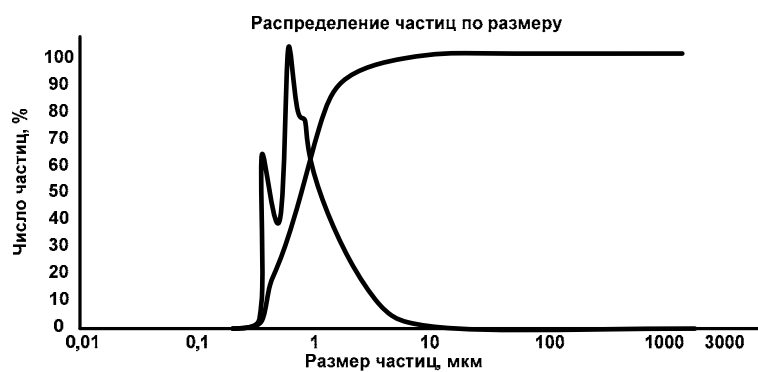
в



г



д



е



ж

Рис. 33. Дисперсность дезагрегированных промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и молибдена: а – образец 18; б – образец 19; в – образец 20; г – образец 21; д – образец 22; е – образец 23; ж – образец 31 (табл. 5.16)

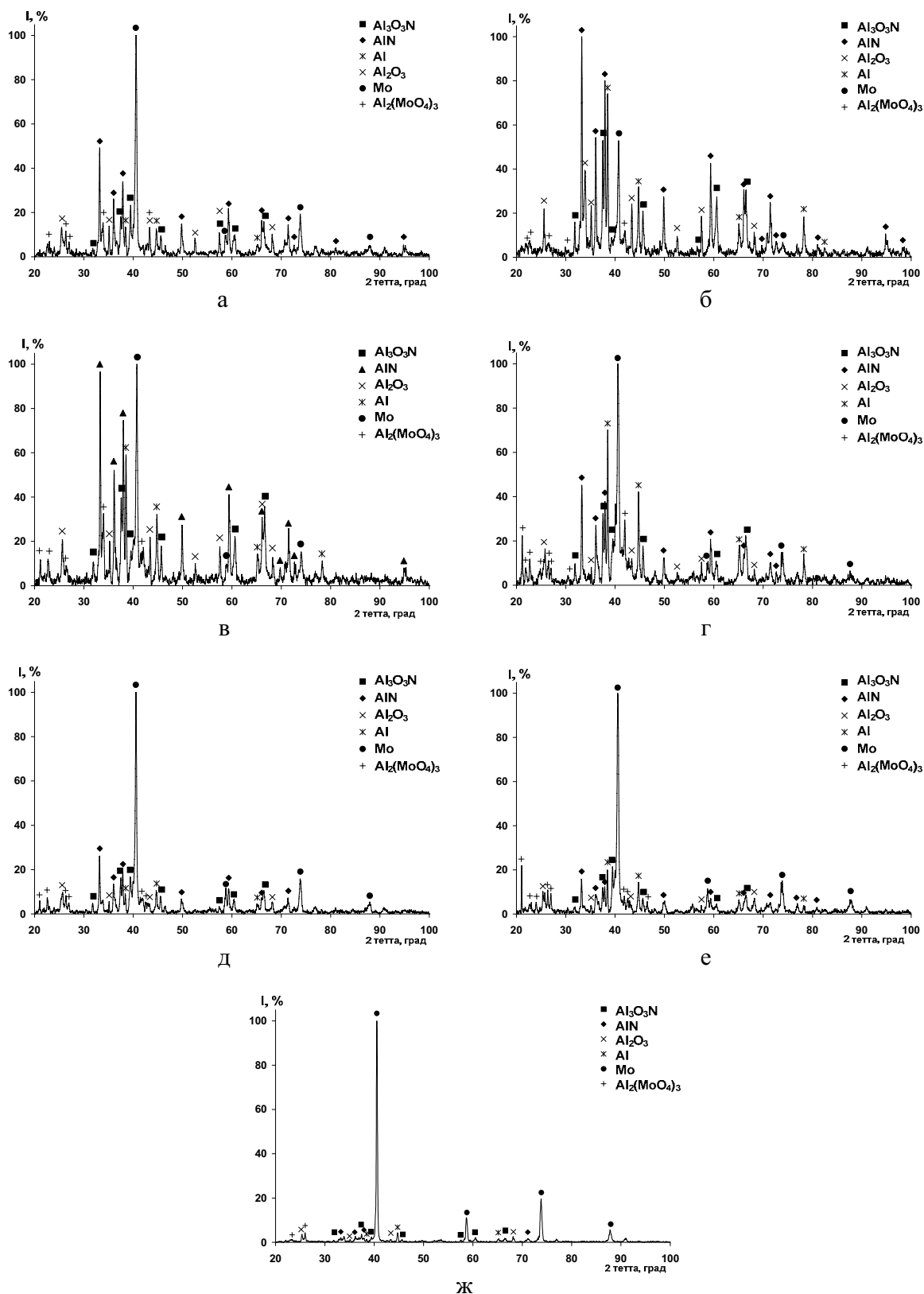
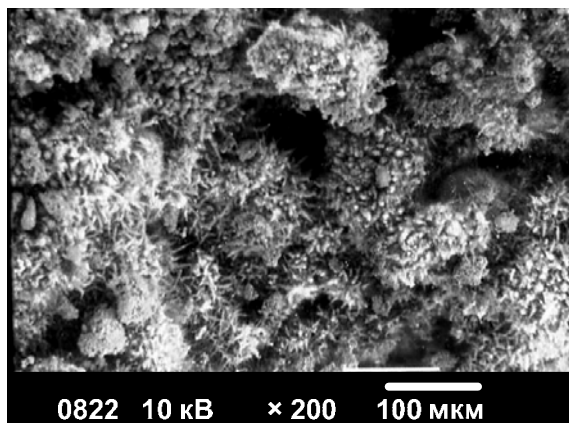
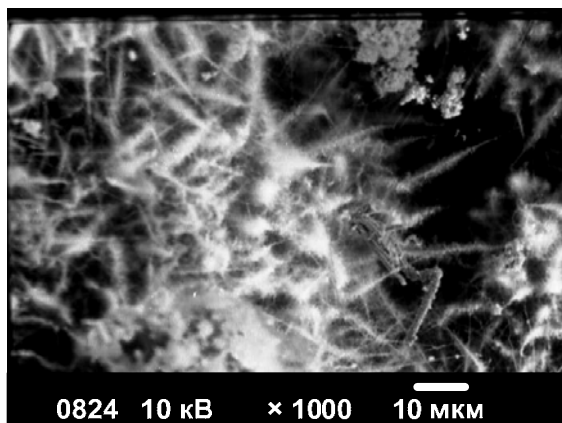


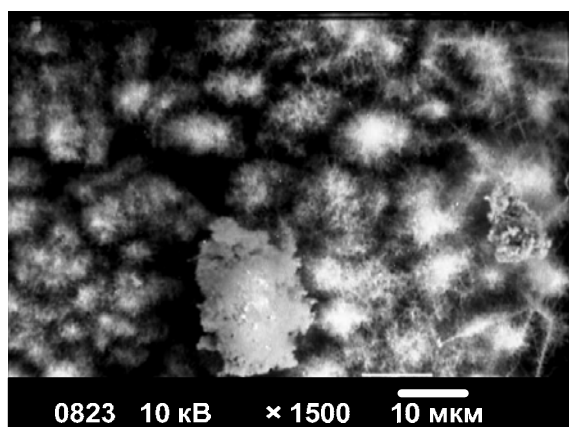
Рис. 34. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и молибдена: а – образец 18; б – образец 19; в – образец 20; г – образец 21; д – образец 22; е – образец 23; ж – образец 31 (табл. 5.16.)



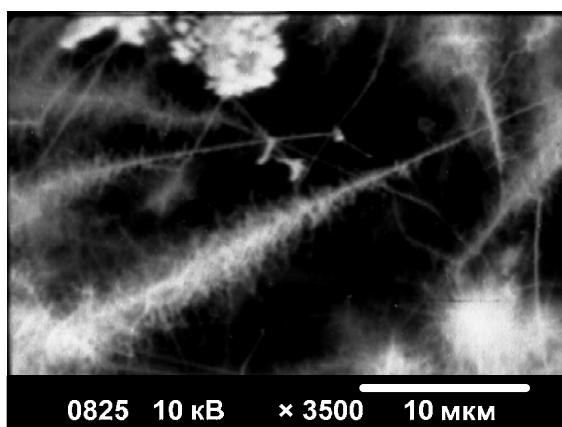
а



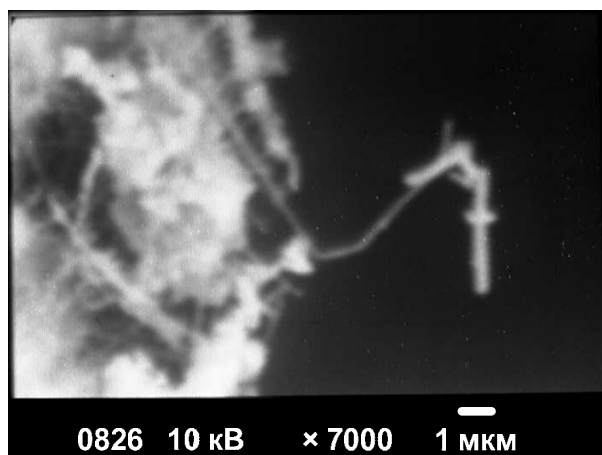
б



в



г



д

Рис.35. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (16,7 % мас.)

Учебное издание

Ильин Александр Петрович
Коршунов Андрей Владимирович
Толбанова Людмила Олеговна
Перевезенцева Дарья Олеговна

ДИАГНОСТИКА НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор	<i>О.А. Казакова</i>
Верстка	<i>К.С. Чечельницкая</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова</i> <i>О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 29.08.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 14,48. Уч.-изд.л. 13,1.
Заказ 7••. Тираж •00 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.