

На правах рукописи



Мостовщиков Андрей Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДИСПЕРСНЫХ
МЕТАЛЛАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ,
И ИХ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант:

Ильин Александр Петрович

доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Волокитин Олег Геннадьевич

доктор технических наук, проректор
по учебной работе, профессор
кафедры прикладной механики и
материаловедения, «Томский
государственный архитектурно-
строительный университет»,
г. Томск

Прибытков Геннадий Андреевич

доктор технических наук, главный
научный сотрудник Лаборатории
физики наноструктурных
функциональных материалов,
Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН, г. Томск

Ситников Александр Андреевич

доктор технических наук, директор
«Производственного внедренческого
комплекса прикладных исследований
и разработок» АлтГТУ», «Алтайский
государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»,
г. Барнаул

Защита диссертации состоится **27 января 2021 г.** в **14¹⁵** часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.30,
кандидат физико-математических наук, доцент

Ф.А. Губарев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одной из основных проблем современных химических технологий является увеличение реакционной способности металлов, сплавов и композитов – в ряде случаев это необходимо для снижения температуры начала реакции, увеличения скорости реакции. В конечном итоге это приводит к увеличению производительности труда, экономически эффективному использованию материалов и снижению энергоёмкости производственных процессов. В настоящее время основным способом решения этих задач является введение химических добавок, механоактивация, а также повышение дисперсности веществ: производство микро- и наноразмерных порошков металлов.

Микронные порошки металлов используются в качестве катализаторов процессов химического синтеза и катализаторов горения, для синтеза керамических нитридсодержащих материалов, компонентов высокоэнергетических материалов: пиротехнических смесей и ракетных топлив, термитов для сварки, в аддитивных технологиях и для получения композиционных материалов, для дисперсного упрочнения полимеров и т.д. Нанодисперсные металлы применяют в качестве добавок в смазочные материалы, компонентов смесей для неорганического синтеза сверхпрочных материалов, энерговыделяющих добавок в высокоэнергетические материалы, в водородной энергетике и т.д. Одним из основных методов получения нанопорошков металлов является метод электрического взрыва проводников в инертной среде.

Считается, что нанопорошки металлов, полученные в условиях электрического взрыва проводников, вследствие высокой неравновесности процессов их синтеза, содержат некоторое количество так называемой «избыточной энергии»,¹ которую некоторые исследователи также называют «запасённая энергия» («stored energy»)² Кеннет Куо показал,³ что эффект запасённой энергии представляет собой термодинамически высоко неравновесное состояние материала, вследствие чего его химическая активность может изменяться на много порядков. Помимо «запасённой энергии», связанной с неравновесными условиями получения нанопорошков, в них может быть дополнительно за счёт различных дефектов запасена энергия с помощью внешних высокоэнергетических воздействий (нейтронное облучение, гамма-облучение), а механизмы стабилизации части энергии излучения в веществе требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, актуальной научно-технической проблемой является разработка научных основ методов улучшения физико-химических свойств

¹Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // ФХОМ. 1994. № 3. С. 94–97.

²Ivanov G.V., Tepper F. 'Activated' aluminum as a stored energy source for propellants // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. 1997. V. 4. Iss. 1-6. Challenges in Propellants and Combustion – 100 Years after Nobel : The Forth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion. Stockholm, Sweden, 27–31 May, 1996.

³Kenneth K. Kuo, Ragini Acharya. Applications of Turbulent and Multiphase Combustion. New Jersey : John Wiley & Sons, 2012. 576 p.

дисперсных металлов воздействием высокоэнергетических излучений для их более эффективного использования в технологических приложениях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 13-03-98011 «Исследование закономерностей и механизмов синтеза ковалентных нитридов и карбонитридов и свойств функциональной керамики на их основе», № 15-03-05385 «Лазерное инициирование смесевых энергетических материалов на основе нанодисперсных компонентов», 19-03-00160 «Закономерности и механизмы синтеза керамических материалов нового поколения на основе тетраэдрических оксикарбонитридных фаз циркония и титана с использованием активирующего воздействия СВЧ-излучения»; в рамках государственного задания «Наука» Минобрнауки РФ, проект № 11.1928.2017/ПЧ «Технология модифицирования микро- и нанопорошков металлов высокоэнергетичным СВЧ-излучением с импульсами наносекундной длительности».

Степень разработанности темы

Порошки металлов являются гетерогенными структурами, в которых высокая доля атомов на поверхности отдельных частиц уже не позволяет рассматривать порошки без учёта влияния границ раздела: приповерхностных областей и поверхности частиц, а также находящихся на их поверхности молекул, ионов или функциональных групп. Кроме того, порошки металлов, как правило, покрыты защитной пассивирующей оболочкой, препятствующей спеканию и окислению металлов в свободно насыпанном состоянии в воздухе. Эти вопросы были подробно рассмотрены в работах И.Д. Морохова,⁴ Ю.И. Петрова⁵ и др. В этих работах рассмотрены малые частицы кластерного диапазона без учёта оксидной оболочки.

Повышение дисперсности металлов имеет физико-химический предел: металлические частицы малого диаметра (более 30 нм) невозможно стабилизировать в воздухе вследствие их пирофорности и полного окисления кислородом воздуха. Повышение реакционной способности дисперсных металлов в гетерогенных реакциях (при неизменной дисперсности) возможно путём легирования порошков добавками ещё на этапе получения порошка или модифицирования поверхностной и приповерхностной областей частиц добавками. Недостатком данного направления является загрязнение исходных гетерогенных систем примесями других атомов или соединений.

Порошки металлов после получения являются пирофорными и нуждаются в пассивировании для создания устойчивой защитной оболочки. В работах А.П. Ильина⁶ показано, что нанопорошки металлов после их получения формируют на поверхности стабилизирующий частицы двойной электрический слой, обеспечивающий их устойчивость к самовозгоранию в воздухе, а также обладающий избыточной запасённой энергией, что объясняет высокую

⁴Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М. : Атомиздат, 1977. 261 с.

⁵Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М. : Наука, 1986. 368 с.

⁶Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 1. С. 133–139.

реакционную способность нанопорошков, определять которую предложено с помощью параметров химической активности. Для характеристики подобного состояния частиц введено понятие «структурно-энергетическое» или «энергонасыщенное» состояние. В таких структурах на поверхности частиц дисперсных металлов происходит адсорбция кислорода и молекул воды, диссоциация воды на ионы OH^- и H^+ , адсорбция OH^- на поверхности и диффузия H^+ в объём частицы, что приводит к образованию двойного электрического слоя с разделёнными зарядами.

Несмотря на широкое распространение порошков металлов в аддитивных технологиях, композитных материалах, а также перспективы их использования в других отраслях материаловедения, проблемы воздействия высокоэнергетических излучений на порошки металлов для изменения их физико-химических свойств оставались мало изучены. В частности, обзор Р.А. Андриевского⁷ показывает, что закономерности воздействий различных видов высокоэнергетических излучений на порошки неорганических материалов, приводящих к изменению их физико-химических свойств, изучены недостаточно.

Кеннет Куо приводит следующее значение:⁸ воздействием радиации (нейтроны, гамма-излучение) в нанопорошках можно стабилизировать в веществе запасённую энергию величиной до 2,5 кДж на 1 г. В качестве одного из механизмов поглощения и стабилизации энергии в веществе он выделил генерацию и накопление дефектов в кристаллической структуре частиц, при этом отметив, что источником дополнительной энергии может также являться необычная конфигурация атомов на поверхности частицы или на межзёрненных границах. С увеличением диаметра частиц более 10 мкм поверхность частицы перестаёт вносить ощутимый вклад в эффект «запасённой энергии».

Таким образом, увеличение реакционной способности («запасённой энергии») нанопорошками металлов возможно вследствие накопления и стабилизации ими различных дефектов после воздействия радиации и повышения дисперсности порошков металлов. Впоследствии было экспериментально установлено,⁹ что и воздействием ускоренными электронами (до энергии ~ 4 МэВ) на нанопорошки металлов (Al, Fe, Ni, Mo, Cu) возможно увеличить запасённую энергию до значений, превышающих стандартную теплоту плавления соответствующих металлов в массивном состоянии. Вместе с тем в этих работах не разработано объяснение механизмов запасания энергии уже сформированным в процессе пассивирования двойным электрическим слоем, а также не исследованы другие возможные физико-химические механизмы увеличения удельного теплового эффекта окисления облученных порошков металлов. В частности, до настоящего времени не исследовано влияние короткоимпульсного электромагнитного СВЧ-излучения S-диапазона на изменение физико-химических свойств порошков металлов.

⁷Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных состояниях // Успехи физических наук. 2014. Т. 184. № 10. С. 1017–1032.

⁸Kuo K.K., Risha G.A., Evans B.J., Boyer E. Potential usage of energetic nano-sized powders for combustion and rocket propulsion // Materials Research Society Symposium – Proceedings. 2003. V. 800. P. 3–14.

⁹Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 140–142.

Объект исследования: микро- и нанопорошки металлов до и после воздействия импульсных высокоэнергетических электромагнитного СВЧ-излучения и электронных пучков.

Предмет исследования: закономерности изменения физико-химических свойств дисперсных металлов, облучённых импульсными высокоэнергетическими короткоимпульсным СВЧ-излучением и электронными пучками.

Цель работы: определить основные закономерности и разработать механизмы процессов улучшения физико-химических свойств микро- и нанопорошков металлов, подвергнутых воздействию высокоэнергетических короткоимпульсных СВЧ-излучений и электронных пучков.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи:**

1. Проанализировать физико-химические процессы в различных материалах при воздействии высокоэнергетических излучений.

2. Экспериментально установить закономерности изменения физико-химических свойств дисперсных металлов после импульсных высокоэнергетических воздействий.

3. Сопоставить закономерности изменения термодинамических свойств металлов (алюминия и железа) после воздействия электронных пучков и СВЧ-излучения и определить оптимальные режимы облучения для технологических применений.

4. Разработать феноменологическое описание закономерностей улучшения физико-химических свойств дисперсных металлов после воздействия импульсных высокоэнергетических излучений.

5. На основании проведённых исследований предложить физико-химические механизмы, объясняющие закономерности увеличения удельного теплового эффекта окисления и снижения температуры начала окисления порошков металлов вследствие воздействия высокоэнергетических излучений.

6. Экспериментально проверить преимущества использования облучённых порошков в технологических приложениях: в составе модельного высокоэнергетического материала, для повышения выхода нитрида алюминия при синтезе сжиганием в воздухе, при спекании керамических материалов.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые получены микронные порошки алюминия с запасённой энергией, превышающей стандартную теплоту плавления алюминия вследствие формирования на их частицах двойного электрического слоя по механизму, аналогичному ранее известному механизму формирования двойного электрического слоя при пассивации нанопорошка алюминия.

2. Впервые установлено, что вследствие воздействия импульсных высокоэнергетических СВЧ-излучения и электронных пучков на микро- и нанопорошки металлов увеличение удельного теплового эффекта окисления происходит за счёт формирования и стабилизации зарядовых структур на поверхности и в приповерхностной области частиц металлов, позволяющих запасать энергию выше стандартной теплоты плавления этих металлов.

3. Впервые установлено, что при действии короткоимпульсного СВЧ-излучения и бета-излучения на нанопорошок алюминия в воздухе в нём

увеличивается содержание неокисленного алюминия вследствие восстановления алюминия в оксидно-гидроксидной оболочке наночастицы.

4. Установлено, что закономерности изменения физико-химических свойств порошков металлов вследствие воздействия короткоимпульсного СВЧ-излучения определяются структурой их оксидно-гидроксидной оболочки.

5. Разработаны физико-химические механизмы изменения термохимических свойств дисперсных металлов после воздействия высокоэнергетических излучений, вследствие процессов нетепловой природы, заключающиеся в образовании структуры с разделенными зарядами, росте микронапряжений в частицах, частичном восстановлении металла в оксидно-гидроксидной оболочке частиц.

Теоретическая значимость работы:

1. Впервые показано, что воздействие короткоимпульсного СВЧ-излучения сантиметрового диапазона высокой плотности мощности изменяет физико-химические свойства микропорошков металлов вследствие протекания в них при облучении процессов нетепловой природы.

2. Определена взаимосвязь между структурой защитной оболочки на поверхности частиц и закономерностями изменения термохимических свойств дисперсных металлов после воздействия высокоэнергетических СВЧ-излучения и электронных пучков

3. Расширены научные представления о возможностях накопления энергии излучения в веществе и предложены новые физико-химические механизмы изменения термохимических свойств микро- и нанопорошков металлов вследствие запасания ими энергии после воздействия на них высокоэнергетических СВЧ-излучения и электронных пучков.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны физико-химические основы технологии повышения удельной теплоты окисления дисперсного алюминия для применения в химико-технологических процессах получения новых материалов (Патент РФ № 2637732 вошёл в базу данных «100 лучших изобретений России» за 2017 год, приказ Роспатента от 1 марта 2018 г № 35; Патенты РФ № 2657677 и № 2687121).

2. Впервые при действии СВЧ-излучения экспериментально получены микронные порошки металлов с запасённой энергией, превышающей теплоту плавления этих порошков: в 1,5 раза для АСД-6 (на 2,87 кДж/г), в 2,5 раза для АСД-6М (на 8,22 кДж/г), в 1,9 раз для АСД-8 (на 6,75 кДж/г), в 1,4 раза для АСД-10 (на 4,88 кДж/г), в 1,6 раза для НП Al (на 5,45 кДж/г); НП Fe – в 1,17 (на 0,62 кДж/г) раз, микронный порошок Fe (P-10) – в 1,13 раз (на 0,89 кДж/г) (Патент РФ № 2657677).

3. Облучение нанопорошков металлов потоками электронов (с энергией до 4 МэВ) увеличивает удельный тепловой эффект окисления нанопорошка Al максимально на 5,12 кДж/г (в 1,86 раз больше, чем до облучения), нанопорошка Fe на 9,62 кДж/г (в 2,45 раза больше, чем до облучения).

4. Применение дисперсного алюминия, обработанного короткоимпульсным СВЧ-излучением, позволяет увеличивать на ~ 40 отн. % выход нитрида алюминия в процессе синтеза сжиганием нанопорошка алюминия, а также увеличивать теплоту сгорания модельного высокоэнергетического материала на

11 % и прочность спеченного керамического материала при использовании облученного микропорошка алюминия.

5. Разработаны системы дистанционной скоростной визуализации процессов горения нанопорошков металлов и высокоэнергетических материалов на их основе (Патенты РФ № 2685040, № 2685072, № 2687308, № 2712756).

Методология и методы диссертационного исследования:

При действии высокоэнергетического излучения на порошки металлов излучение частично переотражается, частично проходит без взаимодействия с веществом, частично нагревает вещество и рассеивается в виде тепла. Частично энергия излучения генерирует в веществе дефекты различной природы: дефекты кристаллической структуры и микронапряжения, структуры с разделенными зарядами (так называемые волны зарядовой плотности) и т.п. – такие дефекты накапливаются в облучённом веществе и существуют после прекращения действия излучения, т.е. облучённый материал находится в метастабильном состоянии. Характеристики облучённых материалов принято исследовать с помощью метода термического анализа,¹⁰ так как релаксация такого метастабильного состояния происходит с выделением тепла.

Полученные экспериментальные результаты анализировали с использованием современных теорий строения, химических превращений и свойств дисперсных материалов. Диссертационное исследование включает в себя разработку механизмов изменения физико-химических свойств дисперсных металлов при действии излучений, апробацию обработанных высокоэнергетическим излучением дисперсных металлов для получения материалов на их основе.

Исследования характеристик и свойств дисперсных металлов до и после воздействия высокоэнергетических излучений выполнены с использованием комплекса современных экспериментальных физико-химических методов анализа, применяемых в материаловедении: дифференциальный термический анализ, микроскопия высокого разрешения, лазерный анализ распределения частиц по размеру, нейтронно-активационный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, метод высокоскоростной съёмки посредством лазерного монитора.

Положения, выносимые на защиту:

1. Значительное увеличение удельного теплового эффекта окисления (до ~ 7 кДж/г) нано- и микропорошков металлов происходит за счёт формирования в частицах метастабильного состояния с запасённой энергией после воздействия импульсного СВЧ-излучения путём ионизации металлической составляющей наночастицы и стабилизации этого состояния в виде двойного электрического слоя на поверхности частиц.

2. При воздействии короткоимпульсного СВЧ-излучения и электронных пучков в нанопорошке алюминия в оксидно-гидроксидной оболочке частиц происходит локальное восстановление алюминия, приводящее к интегральному увеличению содержания неокисленного алюминия в порошке (на ~ 3–4 %), что

¹⁰Гордиенко П.С. Методика измерения запасенной энергии в облученных материалах. Димитровград : НИИАР им. В.И. Ленина (П-168), 1972. 44 с.

приводит к снижению температуры начала окисления (на ~ 70 °С) и увеличению удельного теплового эффекта окисления (на $\sim 1,2$ кДж/г).

3. Вследствие действия излучения на порошки алюминия в процессе облучения в них может накапливаться восстановленный водород, а также при нагревании порошков возможно выделение вторичного водорода из сорбированных поверхностью части молекул воды; окисление накопленного и вторичного водорода также приводит к увеличению удельного теплового эффекта окисления (на ~ 180 Дж/г).

4. При воздействии высокоэнергетических излучений в нанопорошке алюминия возрастают механические напряжения в кристаллической решётке, приводящие к запасанию энергии в напряжённо-деформированном состоянии кристаллической решётки (до ~ 29 Дж/г).

5. Механизмы изменения термохимических свойств порошков железа вследствие воздействия короткоимпульсного СВЧ-излучения и электронных пучков аналогичны механизмам изменения свойств порошков алюминия, но изменение термохимических свойств порошков железа носит квазипериодический (колебательный) характер.

6. Структура оксидно-гидроксидной оболочки нанопорошков металлов определяет закономерности изменения их термохимических свойств вследствие воздействия высокоэнергетических излучений: свойства нанопорошков с однородной оболочкой (Al, W) изменяются квазимоноотонно, а нанопорошков со слоистой оболочкой (Fe, Cu) – квазипериодически.

Достоверность результатов исследования, интерпретации экспериментальных данных, выносимых на защиту научных положений, новизны и выводов подтверждается тем, что установленные в работе закономерности и выводы не противоречат основным законам химии и физики, а все экспериментальные результаты получены с использованием стандартных физико-химических методов анализа. В работе использовано поверенное оборудование, аттестованное с использованием стандартных образцов. Эксперименты и измерения проводили многократно, экспериментальные данные статистически обрабатывали. Полученные результаты измерений хорошо воспроизводимы.

Личный вклад автора заключается в обсуждении и постановке цели, задач и программы исследования, разработке структурно-методологической схемы исследования, участии в проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов, написании статей, патентов, учебного пособия и монографии. Все экспериментальные и теоретические результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе: Всероссийской конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008 г.), Международной конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (Ставеровские чтения)» (Красноярск, 2009, 2015 гг.), VI

Международной научной школе-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (Барнаул, 2009 г.), II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина» (Киев, 2010 г.), Международной конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2010 г.), Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2008, 2009, 2010, 2011 гг.), Всероссийской конференции «Химическая физика и актуальные проблемы энергетики» (Томск, 2012 г.), III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012 г.), Всероссийской семинар-конференции «Проблемы метрологии нанопорошков и наноматериалов» (Томск, 2015 г.), Международной научно-технической молодежной конференции «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2015 г.), Международной конференции «Nanoworkshop-2016» (Томск, 2016 г.), Международной конференции «Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application» (SFR-2016, Новосибирск, 2016 г.), Международной конференции «Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter» (EFRE2016, Томск, 2016 г.), XII Международной конференции «Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение» (HEMs-2016, Томск, 2016 г.), 38 Международной конференции «Progress In Electromagnetics Research Symposium» (38th PIERS, Санкт-Петербург, 2017 г.), 27 Международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо-2017, Севастополь, 2017 г.), VII международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017 г.), XIX Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018 г.), 40 Международной конференции «Progress In Electromagnetics Research Symposium» (40th PIERS, Тояма, Япония, 2018 г.), 14th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2019, Томск, 2019 г.) и др.

Патент РФ № 2637732 «Способ активирования нанопорошка алюминия», авторы: А.В. Мостовщиков и др., вошёл в базу данных «100 лучших изобретений России» за 2017 год (приказ Роспатента от 1 марта 2018 г № 35).

Реализация полученных результатов:

1. В Федеральном научно-производственном центре «Алтай» (г. Бийск) испытаны характеристики активированных порошков алюминия.

2. В Научно-исследовательском институте прикладной механики и математики Томского государственного университета (г. Томск) исследованы энергетические характеристики сгорания активированного порошка алюминия в составе наполненного полимера (модельного высокоэнергетического материала).

3. Материалы диссертационной работы используются в Томском политехническом университете при подготовке студентов, магистрантов и аспирантов по направлениям: «Общая и неорганическая химия», «Методы получения наноматериалов, их структура и свойства», «Материаловедение» (изданы в печатном виде, а также находятся в свободном доступе в сети Internet монография и учебное пособие:

<http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2018/m006.pdf> и <http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2017/m034.pdf>).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК, а также в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science: 22 статьи в журналах, индексируемых Scopus и/или Web of Science, 10 статей и тезисов по результатам конференций в изданиях, индексируемых Scopus и/или Web of Science, 7 статей в рецензируемых российских журналах из списка ВАК. Получены 12 патентов РФ и 2 свидетельства на регистрацию программы для ПЭВМ. По теме работы опубликована 1 монография.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, основных выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Общий объём диссертации составляет 277 страниц, включая 121 рисунок, 46 таблиц, 231 библиографический источник.

Автор настоящей диссертационной работы выражает **благодарность** за содействие в проведении экспериментов и обсуждение экспериментальных результатов д.ф.-м.н., проф. *А.П. Ильину*, д.х.н., проф. *А.В. Коришунову*, д.т.н., проф. *В.И. Верещагину*, д.ф.-м.н., проф. *В.А. Архипову*, д.ф.-м.н. *П.Ю. Чумерину*, д.т.н. *Ю.Г. Юшкову*, к.ф.-м.н., доц. *Ф.А. Губареву*, к.т.н. *В.Н. Кудиярову*, а также коллективу научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии ИЯТШ ТПУ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность направления научных исследований, сформулированы цели и задачи работы, объект и предмет исследования, положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость результатов проведенных в работе исследований для физической химии.

В **первой главе «Закономерности воздействия высокоэнергетических излучений на материалы»** рассмотрены известные физико-химические процессы и механизмы взаимодействия высокоэнергетических излучений с материалами. При действии непрерывных высокоэнергетических излучений происходит нагрев и интенсивная тепловая эрозия поверхности материалов. Кроме того, воздействие низкоэнергетических пучков заряженных частиц на материал приводит к формированию в нем аморфных, нано- и субмикроструктурных структур в приповерхностных слоях и на поверхности, образованию в этих слоях новых фаз и перераспределению примесных элементов. Помимо нагрева, существуют и другие каналы преобразования энергии излучений. К нетепловым каналам относят возбуждение и ионизацию атомов, образование радиационных дефектов (дефекты Шоттки, Френкеля – смешанный механизм образования), электромагнитную эмиссию (фотоэффект, Оже-процессы), образование волн зарядовой плотности и квазичастиц (экситоны, плазмоны, поляроны и т.п.). Такие процессы приводят к запасанию части энергии излучения в веществе.

В настоящее время тепловое воздействие высокоэнергетических излучений на процессы синтеза в системах находит применение: электромагнитное СВЧ

излучение S-диапазона используют для ускорения процессов неорганического синтеза. Это направление исследований развивается в Томском государственном университете¹¹. Электронные пучки используют для спекания порошков в технологиях 3D печати, облучения наполненных полимеров для изменения их свойств и т.п. Это направление исследований развивается в Томском политехническом университете¹². При этом исследуются конечные продукты синтеза, в то время как закономерности изменения физико-химических свойств компонентов реагирующих систем остаются малоизученными. Известно, что различные оксиды одного и того же металла обладают различной способностью к отражению, преломлению и/или поглощению электромагнитного излучения, а также различной радиационной стойкостью. Таким образом, следует ожидать, что частицы металлов с различным (однородным или слоистым) строением оксидной оболочки будут по-разному изменять свои физико-химические свойства после внешнего высокоэнергетического воздействия. Этот эффект может быть использован для целенаправленного улучшения физико-химических свойств металлов в дисперсном состоянии для более эффективного использования этих материалов в процессах неорганического синтеза, горения, спекания и т.п.

Анализ ряда монографий и статей, как зарубежных, так и отечественных авторов, показал, что исследования ведутся в нескольких основных направлениях: тепловой механизм воздействия (например, нагрев воды и осушение вследствие резонанса валентных колебаний ОН⁻-групп в молекуле воды с частотой излучения), взаимодействие СВЧ-излучения с атомной и электронной подсистемами вещества, механические напряжения, возникающие при воздействии мощного СВЧ-излучения на границе раздела двух сред с различными электрофизическими свойствами¹³. В настоящее время исследования по действию непрерывного СВЧ-излучения на различные наноматериалы сосредоточены на изучении взаимодействия СВЧ-излучения с тонкими металлическими пленками. Зарубежные и российские исследователи в основном изучают воздействие СВЧ-излучения на скорость и полноту протекания химических реакций и применение СВЧ-излучения для спекания дисперсных материалов и 3D печати (тепловой нагрев). Данные о влиянии СВЧ-излучения на физико-химические свойства дисперсных металлов в открытой печати отсутствуют, имеющиеся публикации в основном относятся к термическому активированию высокотемпературного синтеза или спеканию порошков. Таким образом, в настоящее время подробно исследовано только тепловое воздействие СВЧ излучения на дисперсные металлы. Учитывая особенности физико-химических свойств гетерогенных систем на основе микро- и наночастиц металлов, имеющих защитный пассивирующий оксидно-гидроксидный слой на поверхности металла, особый интерес представляет

¹¹Кузнецова С.А., Пичугина А.А., Козик В.В. Микроволновой синтез фотокаталитически активного материала на основе SnO // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 4. С. 418–422.

¹²Visakh P.M., Nazarenko O.B., Sarath Chandran C., Melnikova T.V., Nazarenko S.Y., Kim J.-C., Effect of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of aluminum based epoxy composites // Radiation Physics and Chemistry. 2017. V. 136. P. 17–22.

¹³Диденко А.Н. СВЧ-энергетика: Теория и практика. М. : Наука, 2003. 446 с.

исследование последствий воздействия импульсных СВЧ-излучений и потоков ускоренных электронов на порошки металлов.

Процессы накопления и сохранения зарядов, дефектов кристаллической структуры в материале приводят к запасанию материалом энергии,¹⁴ которая может выделяться при рекомбинации зарядов в виде тепла (фононные колебания в кристаллической решетке), электромагнитного (светового) импульса, а также Джоулева тепла при стекании заряда с диэлектрика (электрического тока).

В работах А.А. Воробьева¹⁵, касающихся облучения кристаллов галогенидов щелочных металлов гамма- и электронным излучениями, показано, что при облучении в кристаллах диэлектриков образуются комплексы дефектов (F-центры), запасующие энергию излучения, а величина запасенной энергии рассчитывается методами равновесной термодинамики как разность свободных энергий (F) двух состояний – начального (F_1) и конечного (F_2). Изменение свободной энергии определяется следующим равенством (1):

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S + \frac{ED}{2} + \frac{\varepsilon\sigma}{2} + W, \quad (1)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии, T – абсолютная температура, S – изменение энтропии, E – напряженность электрического поля, D – электростатическая индукция, ε – относительная деформация, σ – механическое напряжение, W – поглощенная при облучении энергия. Таким образом, любые внешние воздействия, приводящие к изменению величины одного из указанных параметров (в том числе, энтальпии), приводят к запасанию энергии в материале. В проанализированных работах это рассматривалось как негативное явление, приводящее к ухудшению эксплуатационных свойств материалов (генерации и накоплению дефектов, приводящих к снижению механической прочности; запасанию энергии, способному вызвать разрушение или возгорание материала и т.п.) и необходимости их радиационной защиты¹⁶.

Таким образом, ранее разработанные подходы к процессам запасания энергии и изменения свойств материалов в массивном состоянии окажутся полезными для модифицирования материалов в дисперсном состоянии.

Также в первой главе рассмотрен процесс формирования нанопорошков металлов, как структур с запасенной энергией, в процессе электрического взрыва проводников и при пассивировании.

Во второй главе «Характеристики материалов, использованных в диссертационном исследовании, методики и методы исследования» рассмотрена физико-химическая структура частиц дисперсных порошков металлов, а также характеристики использованных в работе порошков Al и Fe, методы облучения порошков и методики дальнейшего исследования облучённых порошков.

Выбор дисперсных Al и Fe обусловлен перспективами широкого практического применения в различных технологических приложениях: для

¹⁴Telling R.H., Heggie M.I. Radiation defects in graphite // Phil Mag. 2007. V. 87. P. 797–846.

¹⁵Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Анненков Ю.М. и др. Радиационные дефекты в ионных кристаллах // Известия Томского политехнического института. 1969. Т. 199. С. 119–146.

¹⁶Самойлов О.Б., Усынин Г.Б., Бахметьев А.М. Безопасность ядерных энергетических установок. М. : Энергоатомиздат, 1989. 280 с.

изготовления высокоэнергетических материалов (в качестве добавки во взрывчатые вещества, в пиротехнические составы и ракетные топлива), для получения водорода в водородной энергетике, добавок и компонентов в синтезе неорганических материалов, в аддитивных технологиях. В качестве объекта исследования выбраны микронные порошки алюминия АСД-6, АСД-6М, АСД-8, АСД-10 (РУСАЛ, Иркутский алюминиевый завод, г. Шелехов) и электровзрывной нанопорошок алюминия НП А1 (Лаборатория № 14 НИИ ВН ТПУ, ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск), как наиболее широко распространённые металлы в дисперсном состоянии, обладающие однородной защитной оксидно-гидроксидной оболочкой. В качестве дисперсного металла с неоднородной слоистой оксидно-гидроксидной оболочкой выбраны микронный порошок железа марки Р-10 и электровзрывной нанопорошок железа (НП Fe). Пассивированные после получения нанопорошки алюминия и железа не пирофорны, но при нагревании взаимодействуют практически со всеми веществами, а в воздухе сгорают в режиме теплового взрыва.

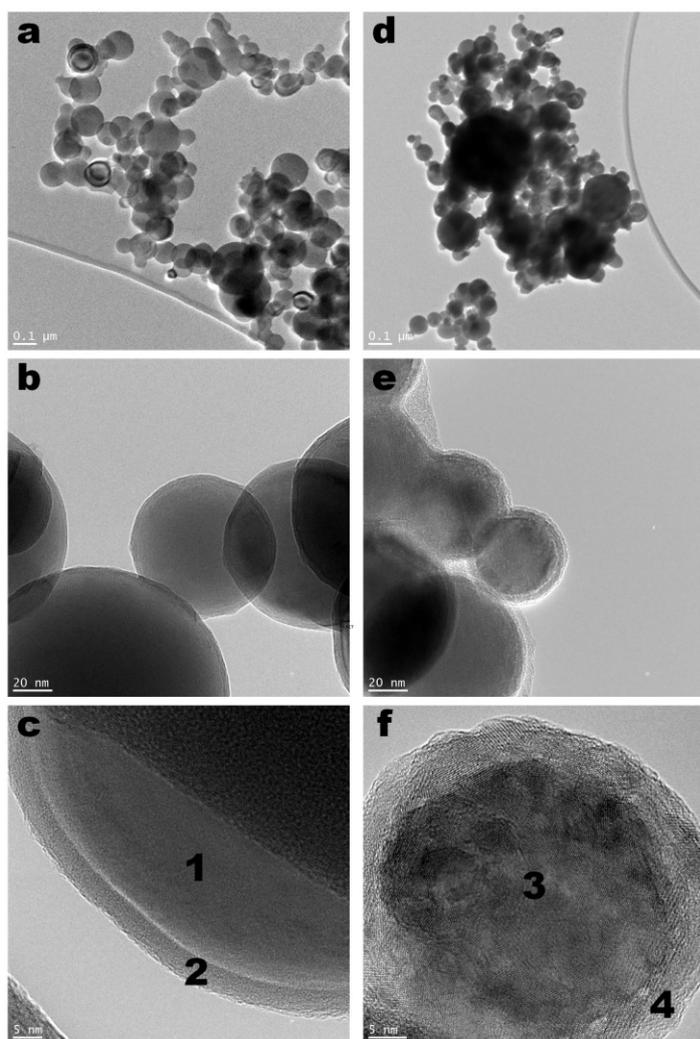


Рис. 1. Микрофотографии высокого разрешения: 100 нм (а, d), 20 нм (b, e), 5 нм (с, f) нанопорошков Al и Fe, соответственно; 1, 3 – металлическое ядро наночастиц Al и Fe, 2, 3 – оксидные оболочки наночастиц Al и Fe

На рис. 1 приведены данные микроскопии наночастиц алюминия и железа: они экспериментально подтверждают композитное строение частиц («металлическое ядро – защитная оболочка»). Согласно данным микроскопии, наночастица алюминия (рис. 1, с) представляет собой однородное металлическое ядро 1, покрытое однородной защитной пассивирующей оксидно-гидроксидной оболочкой 2. Наночастица железа (рис. 1, f) представляет собой металлическое ядро 3 с признаками кластерного строения, покрытое неоднородной защитной пассивирующей оболочкой 4, что свидетельствует о её формировании из оксидов железа различной валентности. В пассивированном малыми добавками воздуха НП А1 содержание металла составляло 80 мас. %,

содержание оксидов и гидроксидов ~ 12 мас. %, общее содержание ад- и абсорбированных газов составляло ~ 8 мас. %. При этом содержание металлических примесей (железо, марганец, медь) не превышало 0,3 мас. %. Насыпная плотность исследуемого образца НП Al равна 180 кг/м^3 (940 кг/м^3 для нанопорошка железа). Распределение частиц по размерам близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм (110 нм для нанопорошка железа). Расчетным путем, исходя из содержания алюминия и площади удельной поверхности, ранее было установлено уменьшение толщины оксидно-гидроксидных плёнок при снижении диаметра наночастиц, что соответствует экспериментально полученным результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2, а). Максимальная толщина плёнки для частиц диаметром 300–500 нм составляет 7–8 нм, а для частиц диаметром 100 нм – 3–4 нм. Проблемой стабилизации дисперсного алюминия является создание устойчивой защитной пленки на поверхности частиц и сохранение высокого содержания металлического алюминия. В этом случае основным окислителем является протон, образующийся при диссоциации молекулы воды, адсорбированной из воздуха. При уменьшении диаметра частиц алюминия до 30 нм металла становится недостаточно для формирования защитной оксидной пленки: кластеры алюминия пассивировать в воздухе невозможно.

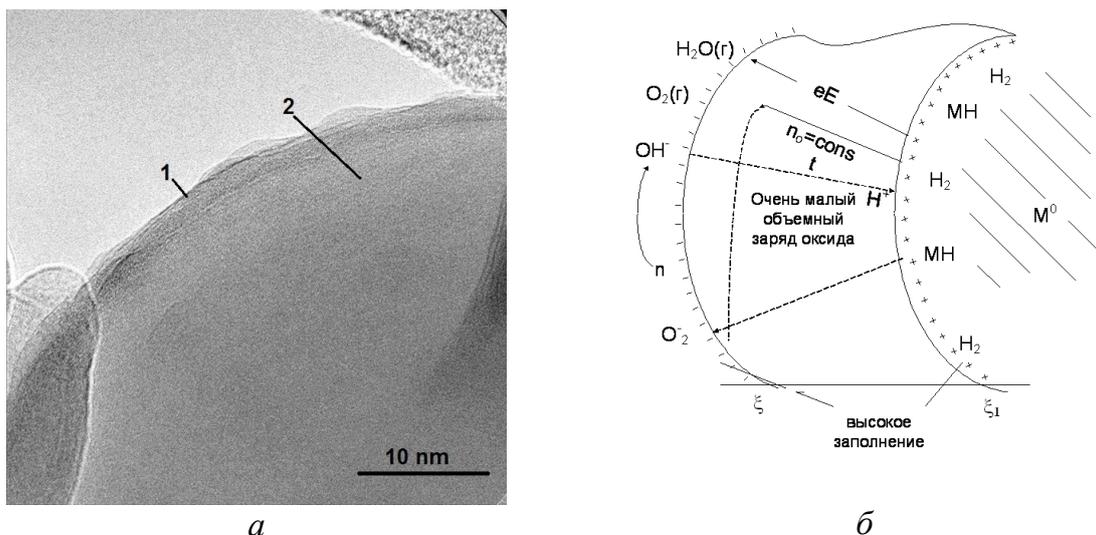


Рис. 2. Микрофотография наночастицы Al (а, 1 – защитная оксидно-гидроксидная плёнка, 2 – металлическая составляющая наночастицы, просвечивающий микроскоп высокого разрешения JEOL JEM 3010) и схема строения двойного электрического слоя на поверхности частицы алюминия (б)

С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы после пассивирования порошка имеют на поверхности защитную оксидно-гидроксидную плёнку толщиной до 10 нм, в состав которой также могут входить примеси (рис. 2, а). При получении нанодисперсного металла и последующем пассивировании происходит формирование энергонасыщенной структуры, представляющей собой двойной электрический слой (рис. 2, б) с

положительно заряженным приповерхностным слоем¹⁷, определяющим устойчивость порошков к окислению¹⁸. Их особенностью является нахождение части вещества в состоянии повышенной реакционной способности, формально сравнимой с активностью металлов, отстоящих в ряду напряжений более чем на 0,6 В в область отрицательных потенциалов¹⁹.

В первой главе с помощью рентгеноструктурного анализа и последующего расчета микронапряжений установлено, что в пассивированном малыми добавками воздуха электровзрывном нанопорошке алюминия кристаллическая решетка находится в напряженном состоянии и в виде механических искажений запасается относительно небольшая величина энергии ($\sim 0,77$ кДж/моль).

Также для экспериментов были использованы промышленные микронные порошки алюминия марок АСД-6, АСД-6М, АСД-8, АСД-10 производства ООО «СУАЛ-ПМ» (г. Шелехов, Иркутский алюминиевый завод), полученные распылением расплавленного алюминия в инертной среде. Частицы имеют одинаковое строение и морфологию, порошки отличаются между собой только по распределению частиц по размерам: больший номер в марке указывает на более высокую дисперсность: среднечисловой диаметр частиц АСД-6 составляет $\sim 5,0$ мкм, АСД-6М $\sim 3,3$ мкм, АСД-8 $\sim 4,2$ мкм, АСД-10 $\sim 3,2$ мкм. Массовая доля неокисленного алюминия во всех порошках, использованных в работе, не превышала 90 мас. % после хранения в условно-герметичной таре. На рис. 3 приведены данные микроскопии микронного порошка алюминия марки АСД-10.

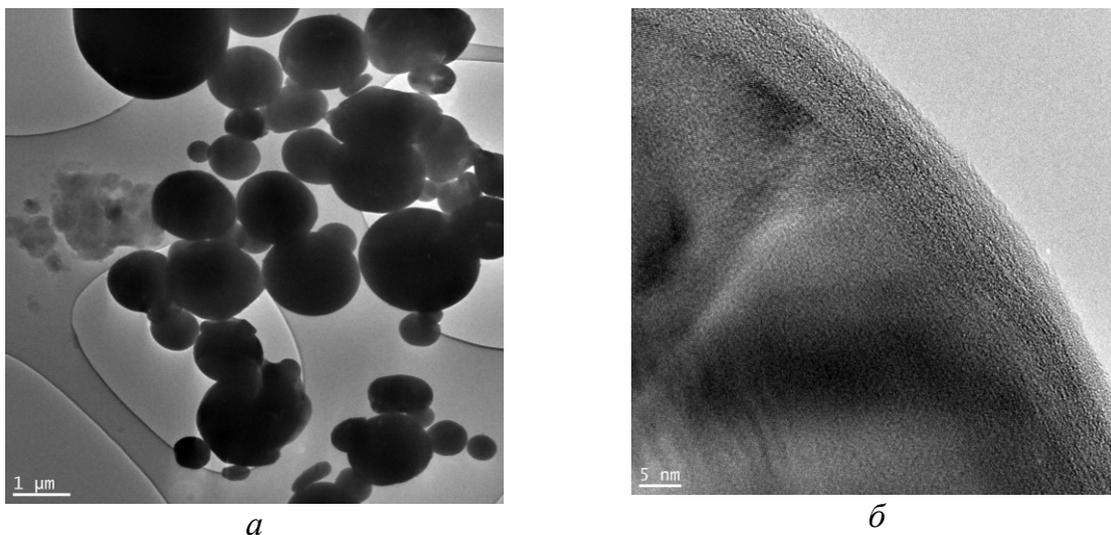


Рис. 3. Микрофотографии микронного порошка алюминия марки АСД-10: общий вид (а) и фотография высокого разрешения (б)

После распыления расплава микронные частицы алюминия имели форму, близкую к сферической, и защитный пассивирующий оксидно-гидроксидный слой на своей поверхности.

¹⁷ Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 1. С. 133–139.

¹⁸ Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М. : Изд-во ин. лит., 1963. Ч. 2. 276 с.

¹⁹ Ильин А.П. и др. Электрохимические свойства электровзрывных энергонасыщенных порошков меди и серебра // ФХОМ. 1995. № 3. С. 122–125.

В качестве объекта исследования – дисперсного металла с многослойной оксидной оболочкой – были использованы нанопорошок железа (рис. 4, *а*), полученные в условиях электрического взрыва проводника в среде аргона, а также промышленный микронный порошок железа марки «Р-10», произведённый по карбонильной технологии. Среднеповерхностный диаметр частиц составлял 4 мкм.

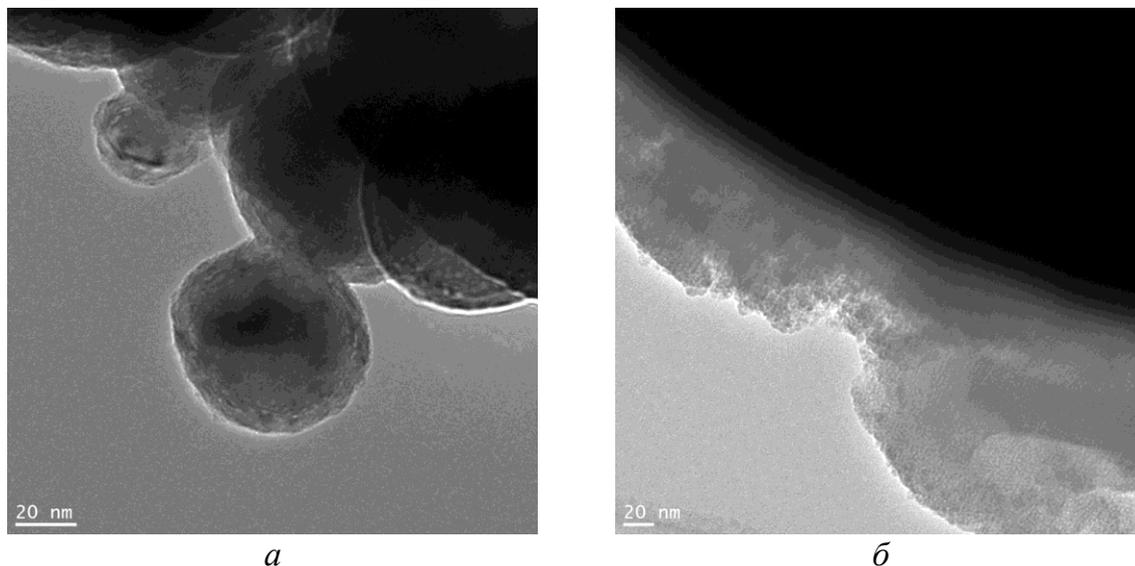


Рис. 4. Микрофотографии структуры оболочки отдельных частиц дисперсного железа: наноразмерного (*а*) и микронного (*б*)

Нанопорошок железа имел среднеповерхностный диаметр частиц 110 нм и площадь удельной поверхности 7,1 м²/г, а микронный порошок – 4 мкм и 0,2 м²/г, соответственно. Все порошки были слабо агломерированными, содержание металлического железа составляло не менее 96 мас. % в нанопорошке и 98,5 мас. % в микронном порошке (рис. 4, *б*). Все частицы нано- и микронного порошков с поверхности покрыты слоистой оксидной оболочкой из различных оксидов железа (FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃), неоднородное строение которой видно на рис. 4.

Порошки алюминия и железа различной дисперсности подвергали воздействию электронных пучков (сквозное облучение), а также короткоимпульсного СВЧ-излучения S-диапазона для изучения закономерностей изменения физико-химических свойств: скорости и температуры начала окисления, величины удельного теплового эффекта окисления, прироста массы. Экспериментальным методом определения этих параметров является дифференциальный термический анализ (ДТА), с помощью которого в работах А.П. Ильина предложено оценивать параметры химической активности порошков²⁰. В диссертационном исследовании анализ выполняли с помощью термоанализатора SDT Q600, точность определения величин тепловых эффектов составляла ± 1,8 %, температуры ± 0,001 °С. С помощью ДТА измеряли

²⁰Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2009. Т. 314. № 3. С. 35–40.

удельный тепловой эффект окисления образцов дисперсных металлов до и после облучения – разность этих величин и есть величина запасённой энергии.

Таким образом, в работе использованы современные физико-химические методы анализа с применением аттестованного оборудования и стандартных методик (дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия и др.), что позволяет объективно оценить полученные результаты и рассчитать эффекты, возникающие после модифицирования порошковых материалов импульсными высокоэнергетическими излучениями.

В третьей главе «Термохимические характеристики дисперсных металлов после воздействия бета-излучения» изучено влияние облучения дисперсных металлов (алюминия и железа) потоками ускоренных электронов с энергией 360 кэВ и 4,0 МэВ, плотностью мощности $\sim 4,5$ Вт/см² на величину запасаемой ими энергии и устойчивость пассивирующей оксидной оболочки.

Для облучения микро- и нанопорошков металлов использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ, который генерировали с использованием импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, разработанного в Томском политехническом университете. Эксперименты по облучению порошковых материалов высокоэнергетическим пучком электронов с энергией до 4 МэВ проводили с применением ускорителя ЭЛУ-4. Длина пробега электрона в алюминии при 350 кэВ составляет 50 мкм – образцы облучались «на прострел». Величину вводимой энергии регулировали количеством импульсов электронного пучка, частота следования импульсов – 1 Гц. Температуру контролировали с помощью тепловизора (Fluke TiR10). При облучении образца его температура не превышала 40 °С. Длительность импульса электронного пучка оставляла ~ 100 нс, плотность мощности энергии электронного пучка составляла $\sim 4,5$ Вт/см². На рис. 5 представлены типичные термограммы НП Al до (а) и после (б) облучения в течение 30 минут. Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.

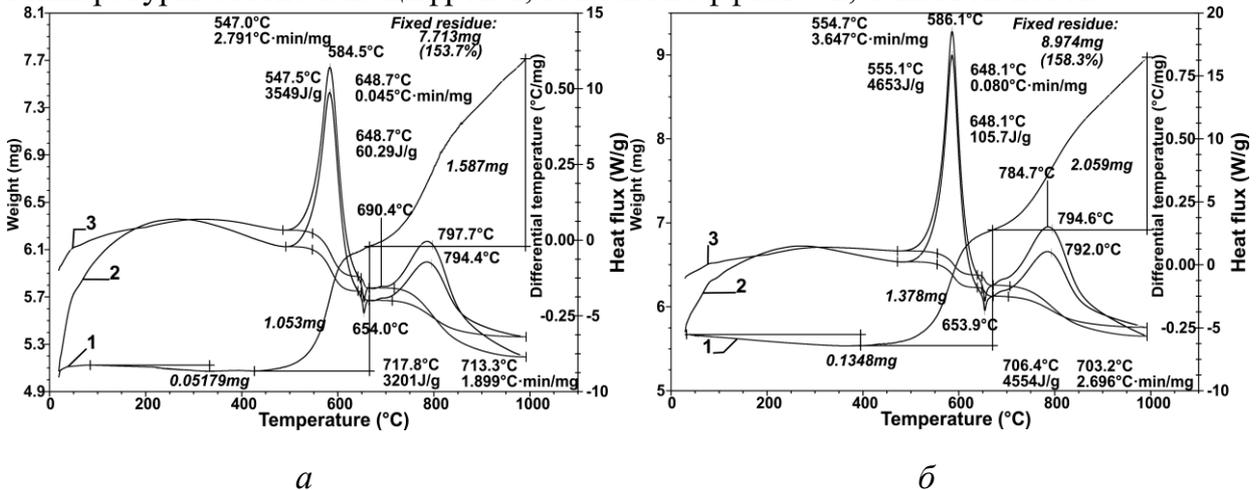
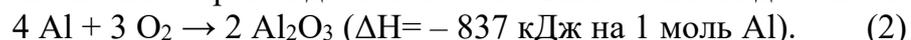


Рис. 5. Термограммы нанопорошка алюминия: до облучения (а); после облучения (б) электронным пучком с энергией 360 кэВ (30 минут, интегральная введённая энергия ~ 81 кДж/г)

Согласно данным термического анализа (рис. 5) при нагревании нанопорошка алюминия происходит десорбция адсорбированных молекул (O_2 , N_2 , H_2O) и конституционной воды, что проявляется как незначительная убыль

массы образца. Дальнейшее нагревание нанопорошка приводит к его окислению. Окисление порошка алюминия сопровождается значительным тепловыделением:



Окисление порошков алюминия протекает в две стадии. Первая (низкотемпературная) стадия окисления происходит при температуре ниже температуры начала плавления алюминия и сопровождается экзотермическим эффектом. Затем происходит плавление алюминия, сопровождающееся соответствующим эндотермическим эффектом. Последующее нагревание приводит к дальнейшему окислению нанопорошка – второй (высокотемпературной) стадии окисления, также сопровождающейся экзотермическим эффектом. На основании термохимического уравнения (1), принимая для расчётов содержание металлического алюминия в необлучённом нанопорошке равным 80 %, максимальное теоретически возможное тепловыделение при окислении нанопорошка алюминия составит 24,8 кДж/г. Такие же физико-химические процессы происходят и при нагревании микронных порошков алюминия.

Измерение экзотермического эффекта окисления алюминия показало (табл. 1), что с увеличением дозы облучения величина теплового эффекта возрастает. Степень окисленности облученного НП Al при нагревании в воздухе незначительно возросла с увеличением дозы облучения (табл. 1). Учитывая незначительное увеличение степени окисленности образца (на 1,9 %) и меньший тепловой эффект окисления на второй стадии, увеличение времени облучения с 25 до 30 минут не приводит к повышению запасенной энергии.

Таблица 1
Параметры активности облученного нанопорошка алюминия электронным пучком с энергией 360 кэВ

№	Время облучения, мин	Интегральная введенная энергия, кДж/г	Температура начала окисления, °С	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Степень окисленности, %	Запасенная энергия, кДж/г
1	0	0,0	331,35	6,68	53,7	–
2	1	2,7	374,97	7,57	49,4	0,89
3	2	5,4	328,71	8,03	56,2	1,35
4	6	16,2	396,59	8,23	51,4	1,55
5	10	27,0	389,68	8,38	53,8	1,7
6	15	40,5	364,04	8,31	52,7	1,63
7	25	67,5	365,42	9,22	57,4	2,54
8	30	81,0	373,03	9,10	58,3	2,42

Установлено, что максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (образец № 7), на 2,57 кДж/г превышал тепловой эффект для необлученного нанодисперсного алюминия. Температура начала окисления изменялась в интервале от ~ 331 до ~ 397 °С. Выделение тепловой энергии происходило в две стадии: на первой (до ~ 660 °С) и на второй стадии окисления НП Al после его облучения наблюдался рост теплового эффекта (рис. 5, б).

Колебательный характер изменения величины удельного теплового эффекта окисления объясняется накоплением дефектов и их последующим

частичным отжигом. Рост температуры начала окисления объясняется слабым окислением порошка вследствие упрочнения оксидной оболочки.

Таким образом, облучение НП Al потоками ускоренных электронов с энергией 360 кэВ приводит к увеличению теплового эффекта окисления нанодисперсного алюминия при нагревании в воздухе. Максимальная величина удельного теплового эффекта окисления НП Al после облучения в течение 25 минут составила 9,22 кДж/г (увеличилась на 37,9 %), что свидетельствует о запасании энергии.

Облучение порошка алюминия АСД-10 (среднеповерхностный диаметр частиц составлял 3,2 мкм) потоком электронов приводило к заметному уменьшению удельного теплового эффекта окисления микронного порошка алюминия (рис. 6). Согласно термограммам, процесс нагревания образцов протекал в целом одинаково: сначала происходила десорбция адсорбированных газов (до облучения ~ 0,9 %, после облучения ~ 1,0 %).

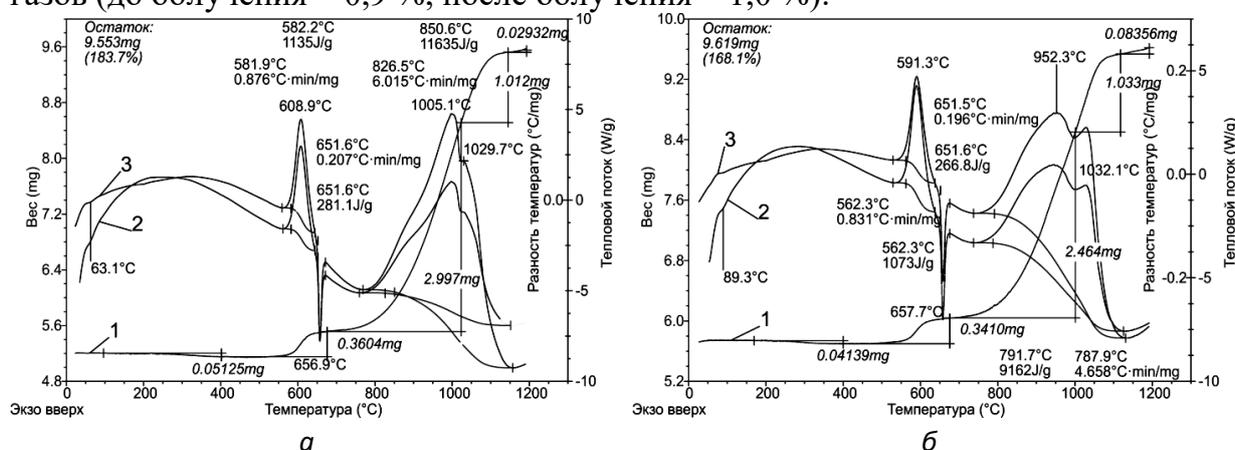
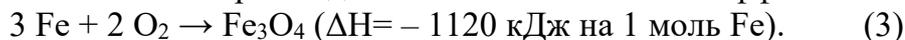


Рис. 6. Термограммы порошка алюминия АСД-10: до облучения (а); после облучения (б) электронным пучком с энергией 360 кэВ (облучение в течение 30 мин)

Низкотемпературное окисление (до плавления алюминия) характеризовалось удельным тепловым экзоэффектом 1,13 кДж/г до облучения и 1,07 кДж/г после облучения. Интегрирование эндоэффекта, связанного с плавлением металлического алюминия, показало, что до облучения удельный тепловой эффект составлял 281,1 Дж/г, а после облучения – 266,8 Дж/г. Это свидетельствует о влиянии электронного пучка также и на металлическую составляющую частицы. Основное окисление алюминия протекало при температуре выше ~ 750 °С, и окисление уже жидкого алюминия в необлученном образце имело тепловой эффект окисления 11,63 кДж/г, а после облучения – 9,15 кДж/г.

При облучении микронного порошка алюминия АСД-10 с увеличением дозы облучения происходило уменьшение удельного теплового эффекта окисления, что связано с частичной деструкцией оксидного слоя на поверхности порошка алюминия (уменьшением запасенной энергии). Кроме того, после облучения снижалась температура начала окисления. Уменьшение температуры начала окисления свидетельствовало о частичной деструкции оксидного слоя на поверхности частиц: разрушение этого слоя снижало термическую устойчивость частиц при их нагревании в воздухе.

Окисление нанопорошка железа происходит в две стадии²¹, которые на термограмме проявляются в виде двух выраженных максимумов. При этом на первой стадии преимущественно образуется Fe₃O₄ (3), а на второй стадии – Fe₂O₃. Аналогичные процессы протекают и при окислении микронного порошка железа. Окисление железа также сопровождается значительным экзоэффектом:



На рис. 7 представлены результаты дифференциального термического анализа исходных НП Fe (рис. 7, а) и порошка железа Р-10 (рис. 7, б). Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.

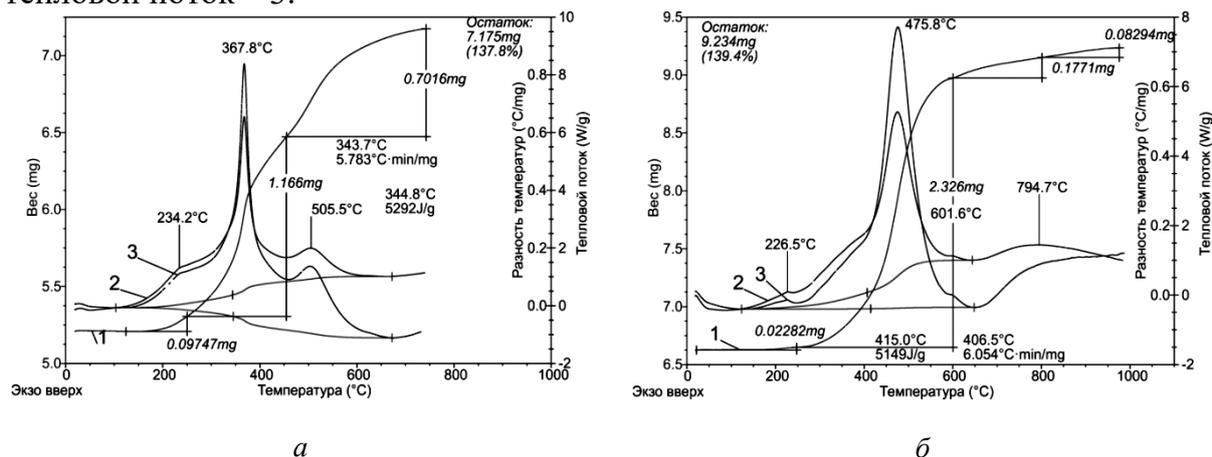


Рис. 7. Термограммы порошков железа: НП Fe (а) и Р-10 (б)

Результаты термического анализа нанопорошка железа приведены в табл. 2.

Таблица 2
Параметры химической активности нанопорошка железа, облученного потоком ускоренных электронов (360 кэВ)

№	Время облучения, мин	Интегральная введенная энергия, кДж/г	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С
1	0	0,0	5,29	37,8	152,62
2	1	1,35	4,96	35,8	150,15
3	2	2,70	4,06	37,1	150,41
4	4	5,40	4,58	36,9	156,13
5	6	8,10	4,50	35,9	157,09
6	10	13,50	4,40	35,6	150,30
7	15	20,25	4,76	37,1	152,74
8	20	27,00	4,94	37,9	150,46
9	25	33,75	4,51	37,2	150,83
10	30	84,00	4,82	37,1	150,56

²¹Коршунов А.В. Окисление металлов в наноструктурированном и нанодисперсном состоянии. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. 336 с.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), степень окисленности при увеличении поглощенной дозы практически не меняется, что свидетельствует об отсутствии существенного нагревания и окисления в процессе облучения. Удельный тепловой эффект окисления НП Fe после облучения уменьшался немонотонно, максимальное уменьшение (2 минуты облучения) составляло ~ 18 % (967 Дж/г). При дальнейшем облучении в течение 20 и 25 минут происходило незначительное увеличение теплового эффекта окисления (на ~ 3 %, 189 Дж/г) в сравнении с облучённым в течение 2 минут образцом. Вместе с тем тепловой эффект окисления был меньше, чем для необлученного образца. Таким образом, запасаения энергии после облучения не происходило. Полученные результаты превышают по величине погрешность измерений величин тепловых эффектов термоанализатором, составляющую 1,8 %.

Согласно данным термического анализа, после облучения электронным пучком с энергией 360 кэВ закономерности изменения термохимических параметров порошка P-10 принципиально ничем не отличались от закономерностей, наблюдаемых при облучении нанопорошка железа.

Установлено, что воздействие потока ускоренных электронов с энергией 360 кэВ на микро- и нанопорошки железа приводило к увеличению температуры начала окисления в обоих случаях примерно на 30 °С. В то же время степень окисленности порошков при нагревании до 1000 °С менялась незначительно (~ 1 %). Таким образом, модифицирование микро- и нанопорошков железа с помощью электронного пучка позволило повысить их термическую устойчивость к окислению (увеличить температуру начала окисления) без ухудшения свойств порошков. Согласно данным электронной микроскопии, спекания частиц не происходило, что указывает на нетепловой механизм действия электронного пучка.

При облучении нанодисперсных металлов электронным пучком с энергией до 4 МэВ, вследствие запасаения энергии, удельный тепловой эффект окисления НП Al увеличился максимально в 1,86 раза (на 5,12 кДж/г), НП Fe – в 2,45 раза (на 9,62 кДж/г).

В четвёртой главе «Термохимические характеристики дисперсных металлов после действия короткоимпульсного СВЧ-излучения» для изучения влияния внешнего воздействия СВЧ-излучения на изменение физико-химических свойств НП Al использовали следующие параметры излучения в области размещения образца: поток с плотностью мощности 80 Вт/см², длительность импульса – 3 мкс, частота следования импульсов – 400 Гц, несущая частота излучения – 9,4 ГГц. Образцы подвергали действию излучения в течение 5–25 с, каждый последующий образец облучали с увеличением времени воздействия на 5 с.

В табл. 3 представлены результаты расчета основных параметров химической активности НП Al после облучения СВЧ-излучением: температура начала окисления ($t_{н.о}$), тепловой эффект окисления (ΔH), прирост массы после окисления нанопорошка (Δm), запасённая энергия как разность удельных теплот окисления облученного и необлученного образцов ($E_{зан}$).

Таблица 3

Параметры активности НП Al после воздействия СВЧ-излучения

№	Время облучения, с	Интегральная энергия СВЧ-излучения, кДж/г	$t_{н.о.}$, °С	ΔH , кДж/г	$\Delta m/m_0$, мас. %	$E_{зап.}$, кДж/г
0	0	0	331,35	6,74	53,7	–
1	5	4	317,89	9,12	65,4	2,38
2	10	8	326,57	8,37	61,6	1,63
3	15	12	380,85	7,64	63,5	0,90
4	20	16	307,93	8,26	62,2	1,52
5	25	20	211,00	8,03	65,2	1,19

Относительно необлученного порошка (табл. 3, образец № 0) воздействие СВЧ-излучения приводило к снижению температуры начала окисления, увеличению удельного теплового эффекта окисления и к увеличению степени окисленности алюминия, что свидетельствует об увеличении реакционной способности НП Al в реакции окисления кислородом воздуха. Увеличение запасенной энергии после действия СВЧ-излучения (9,4 ГГц, 80 Вт/см², 3 мкс, 400 Гц) относительно необлученного образца составляет максимально 1,35 раза, т.е. прирост запасенной энергии максимально составляет 35,1 % (для образца № 1 относительно образца № 0, согласно табл. 2). Оценивая отношение запасенной энергии к введённой, максимальное значение достигнуто для образца № 2 – 59,3 %.

Действие СВЧ-излучения на НП Al увеличивало запасенную энергию в порошке, в результате чего удельный тепловой эффект окисления максимально возрос на 35,1 % при параметрах излучения 9,4 ГГц, 80 Вт/см², 3 мкс, 400 Гц и на 66,4 % при параметрах излучения 2,8 ГГц, 8 кВт/см², 25 нс, 25 Гц.

Увеличение химической активности порошка АСД-10 после воздействия СВЧ-излучения частотой 9,4 ГГц, плотностью мощности 80 Вт/см², длительностью импульса 3 мкс и частотой следования 400 Гц подтверждается данными табл. 4.

Таблица 4

Параметры активности облученного порошка алюминия АСД-10 СВЧ-излучением

№	Время облучения, с	Интегральная энергия СВЧ-излучения, кДж/г	Температура начала окисления, °С	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Степень окисленности, %	Запасенная энергия, кДж/г
0	0	0,0	477,64	11,12	67,9	–
1	4	3,2	466,77	12,71	80,3	1,59
2	8	6,4	459,42	13,72	80,9	2,60
3	12	9,6	487,98	14,32	83,6	3,20
4	16	12,8	432,16	12,80	79,5	1,68
5	20	16,0	492,34	13,28	79,7	2,16
6	24	19,2	400,31	12,86	77,8	1,74
7	28	22,4	476,26	14,75	81,8	3,63
8	32	25,6	529,28	12,30	75,9	1,18
9	36	28,8	439,31	14,18	79,6	3,06
10	40	32,0	461,97	14,90	91,6	3,78

Согласно данным табл. 4, при облучении микронного порошка алюминия АСД-10 увеличивался удельный тепловой эффект окисления порошка и степень его окисленности. В проведенной серии экспериментов максимальное значение степени окисленности составляло 91,6 мас. % для образца № 10. Удельный тепловой эффект в проведенных экспериментах максимально увеличился на 37,7 % (3,77 кДж/г) для образца № 10. Таким образом, воздействие импульсного высокоэнергетического СВЧ-излучения с плотностью мощности до 80 Вт/м² и несущей частотой 9,4 ГГц на микронный порошок алюминия АСД-10 приводит к повышению реакционной способности НП Al в реакции окисления кислородом воздуха.

При монотонном увеличении введенной в образец дозы наблюдали колебания величины удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления. Колебания величины удельного теплового эффекта окисления ранее наблюдали в работах А.А. Воробьева²², посвященных облучению монокристаллов галогенидов щелочных металлов электронными пучками, что было объяснено периодическим накоплением дефектов (образованием центров окраски) и их радиационным отжигом.

Таким образом, увеличение удельной теплоты окисления микро- и нанопорошков алюминия в воздухе происходит в результате воздействия СВЧ-излучения частотой 2,8 ГГц, плотностью мощности 8 кВт/см², длительностью импульса 25 нс и частотой следования 25 Гц на микронные порошки всех марок: АСД-6 (с 5,08 до 7,95 кДж/г), АСД-6М (с 5,42 до 13,65 кДж/г), АСД-8 (с 7,02 до 13,78 кДж/г), АСД-10 (с 10,34 до 15,22 кДж/г). Для микронных порошков характерно максимальное увеличение удельного теплового эффекта окисления: в 1,5 раза для АСД-6 (на 2,87 кДж/г), в 2,5 раза для АСД-6М (на 8,22 кДж/г), в 1,9 раз для АСД-8 (на 6,75 кДж/г), в 1,4 раза для АСД-10 (на 4,88 кДж/г). Это свидетельствует об увеличении реакционной способности порошков алюминия в реакции окисления в атмосфере воздуха.

Облучение порошков железа СВЧ-излучением проводили с применением той же установки и методики, что и для порошков алюминия. Для проведения экспериментов использовали излучение с частотой 9,4 ГГц и плотностью мощности 80 Вт/см², длительность импульсов составляла 3 мкс, а частота следования – 400 Гц. Согласно данным термического анализа, процесс окисления НП Fe протекал в две стадии, в то время как микронный порошок окислялся в одну стадию. Для НП Fe установлено, что с ростом дозы облучения значения температуры начала окисления менялись в пределах от 150,01 до 158,75 °С, причем эти изменения носили колебательный характер (табл. 5): величина удельного теплового эффекта изменялась от 3,08 до 4,26 кДж/г.

²²Борисовский В.В. и др. Запасенная энергия в ионных кристаллах // Известия Томского политехнического института. 1977. Т. 247. С. 6–29.

Таблица 5

Параметры активности облученного СВЧ-излучением нанопорошка железа

№	Время облучения, с	Интегральная энергия СВЧ-излучения, кДж/г	Температура начала окисления, °С	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Степень окисленности, %	Запасённая энергия, кДж/г
0	0	0,0	155	3,63	40,9	–
1	4	0,31	152	3,66	39,6	0,03
2	8	0,63	151	3,38	37,7	–
3	12	0,95	150	3,68	41,4	0,05
4	16	1,27	150	3,35	37,3	–
5	20	1,60	150	3,28	39,9	–
6	24	1,91	151	3,08	33,3	–
7	28	2,23	156	3,80	34,5	0,17
8	32	2,55	150	4,26	42,0	0,63
9	36	2,87	158	3,46	36,8	–
10	40	3,20	150	3,53	39,7	–

Максимальное увеличение удельного теплового эффекта, в сравнении с удельным тепловым эффектом окисления исходного НП Fe, составило 17,3 % (на 628 кДж/г). В то же время значение удельного теплового эффекта окисления облученного НП Fe снижалось минимально на 15,2 % (9,87 кДж/г). Отношение запасённой энергии к введённой для образца, облучённого в течение 32 с, составляет 24,5 %. Согласно экспериментальным результатам облучения микронного порошка железа, каждый из измеряемых физико-химических параметров изменялся на значительную величину (табл. 6).

Таблица 6

Параметры химической активности облученного СВЧ-излучением микронного порошка железа Р-10

№	Время облучения, с	Интегральная энергия СВЧ-излучения, кДж/г	Температура начала окисления, °С	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Степень окисленности, %	Запасённая энергия, кДж/г
0	0	0,0	204,8	6,61	39,2	–
1	4	0,31	252,6	6,56	38,1	–
2	8	0,63	275,3	6,25	37,9	–
3	12	0,95	179,2	6,13	34,5	–
4	16	1,27	159,7	6,22	36,8	–
5	20	1,60	200,9	6,38	39,9	–
6	24	1,91	150,0	6,56	41,7	–
7	28	2,23	223,5	6,12	34,3	–
8	32	2,55	248,2	7,50	46,9	0,89
9	36	2,87	198,0	5,86	35,6	–
10	40	3,20	150,0	7,09	42,3	0,48

Отношение запасённой энергии к введённой для образца, облучённого в течение 32 секунд, составляло 30 %. Температура начала окисления после СВЧ-воздействия максимально увеличивалась на 70,5 °С, а максимально уменьшалась на 54,8 °С. Величина степени окисленности облученных порошков максимально изменялась на 12,6 %. Таким образом, действующее на частицу импульсное СВЧ-излучение создает энергонасыщенную структуру, позволяющую запасать энергию в порошке только при некоторых режимах воздействия, но с ростом дозы облучения происходит частичная релаксация запасённой энергии. При этом удельный тепловой эффект окисления НП Fe примерно в 2 раза меньше (на 2,97 кДж/г), чем тепловой эффект окисления микронного порошка железа. Причиной такого отличия, вероятно, является различный фазовый состав оксидной оболочки. Наблюдаемые в работе колебания в величинах параметров активности после действия СВЧ-излучения, по-видимому, связаны со структурно-фазовыми переходами в поверхностном и приповерхностных слоях (Fe_2O_3 , FeO и Fe_3O_4).

Максимальный удельный тепловой эффект окисления НП Fe (7,50 кДж/г) наблюдался после действия СВЧ-излучения в течение 32 секунд. Облучение микронного порошка железа (марки Р-10) СВЧ-излучением также в течение 32 секунд привело к максимальному увеличению удельного теплового эффекта его окисления на 13,5 % (на 892 Дж/г).

Для теоретической оценки возможного теплового воздействия использованного в работе импульсного СВЧ-излучения S-диапазона на порошки алюминия теоретически рассмотрен случай нагрева микронного порошка алюминия АСД-10. При помощи метода разностных схем рассчитано температурное распределение вдоль слоя порошка после облучения двумя видами импульсов: 9,4 ГГц длительностью 3 мкс (рис. 8, а) и 2,85 ГГц длительностью 25 нс (рис. 9, а). Для равномерного распределения температур вдоль слоя его толщина была выбрана равной четверти длины волны для каждого случая (0,44 и 1,27 мм, соответственно). На границе слоя было установлено граничное условие по температуре $T_{\text{гр}}=20$ °С.

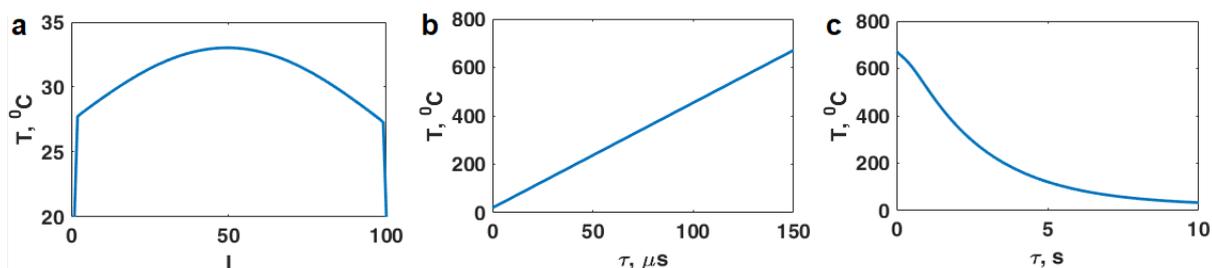


Рис. 8. Графическое представление результатов моделирования теплового воздействия СВЧ-излучения частотой 9,4 ГГц (3-см диапазона частот): а – распределение температур вдоль четвертьволнового слоя порошка; б – зависимость температуры от длительности импульса; в – зависимость температуры от времени при отсутствии облучения

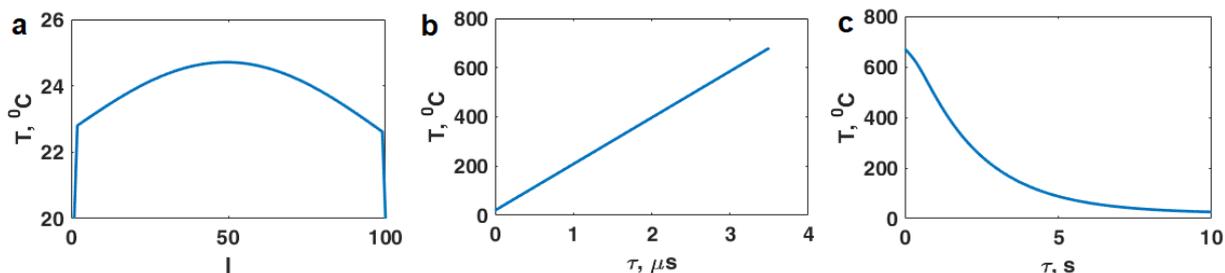


Рис. 9. Графическое представление результатов моделирования теплового воздействия СВЧ-излучения частотой 2,85 ГГц (10-см диапазона частот): а – распределение температур вдоль четвертьволнового слоя порошка; б – зависимость температуры от длительности импульса; с – зависимость температуры от времени при отсутствии облучения

Из рис. 8, б и 9, б видно, что длительность импульса не должна превышать 150 мкс для 3-см диапазона (9,4 ГГц) и 3 мкс для 10-см диапазона (2,85 ГГц). При большей длительности температура порошка достигнет температуры плавления алюминия, что приведет порошок к спеканию. На рис. 8, с и 9, с показано характерное время охлаждения порошка алюминия до комнатной температуры – оно не превышает нескольких секунд.

Исходя из сопоставления результатов моделирования с экспериментальными результатами по действию СВЧ-излучения, наиболее эффективным является кратковременное импульсное облучение, при котором не происходит значительного нагрева облучаемого порошка. Таким образом, при использованных в диссертационном исследовании режимах СВЧ-воздействия протекающие в порошке процессы имеют преимущественно нетепловую природу. При увеличении длительности СВЧ-импульсов и времени облучения происходит частичная релаксация зарядов в структуре двойного электрического слоя вследствие их теплового отжига. Это приводит к снижению удельного теплового эффекта окисления, что и проявляется в экспериментах.

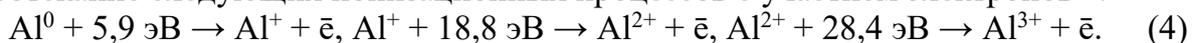
В пятой главе «Закономерности изменения структурно-энергетического состояния дисперсных металлов вследствие облучения» разработаны физико-химические механизмы, объясняющие установленные закономерности изменения термодимических свойств, и предложена структурная схема формирования состояния с запасённой энергией вследствие облучения, а также схематически представлена энергетическая диаграмма метастабильного состояния с запасённой энергией.

С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлено, что в электровзрывном НП Al кристаллическая решетка находится в напряженном состоянии (относительные микроискажения кристаллитов составляют $8,66 \cdot 10^{-4}$) и в виде механических искажений запасается относительно небольшая величина энергии ($\sim 0,77$ кДж/моль), после СВЧ-облучения – 0,91 кДж/моль, после воздействия электронного пучка – 0,53 кДж/моль. Таким образом, в напряжённо-деформированном состоянии кристаллической решётки порошка запасается незначительная по величине энергия.

Наиболее вероятной является следующая феноменологическая модель физико-химического механизма увеличения удельного теплового эффекта окисления вследствие запасаения энергии и изменения температуры начала окисления.

При действии электронного пучка с энергией электронов от нескольких сотен кэВ до нескольких МэВ очевидно, что энергии электронов достаточно для ионизации алюминия (потенциалы одно-, двух- и трехкратной ионизации составляют 5,9; 18,8; 28,4 эВ, соответственно) и образования электронных лавин. Наиболее вероятным механизмом действия СВЧ-излучения является ионизация металлической составляющей наночастицы и образование электронных лавин в структуре наночастиц. Вторичные электроны, возникающие в металлической составляющей наночастицы, обладая меньшей кинетической энергией, могут инициировать восстановление Al^{3+} до кластеров алюминия в пассивирующем слое на поверхности наночастицы.

При действии высокоэнергетических излучений наиболее вероятно протекание следующих ионизационных процессов с участием электронов²³:



При действии СВЧ-излучения на поверхности наночастиц индуцируются электрические потенциалы, разность которых приводит к межчастичному электрическому пробое и также к образованию электронных лавин (4) и восстановлению алюминия в оксидной оболочке частицы. Образование электронных лавин косвенно подтверждается визуальным наблюдением искрения в порошках металлов при действии на них СВЧ-излучения. Эти процессы протекают при действии излучения. После окончания воздействия часть ионов релаксирует в менее возбуждённые состояния. Тем не менее увеличение удельного теплового эффекта окисления свидетельствует о том, что часть зарядовых структур сохраняется. По-видимому, зарядовые состояния электростатически уравниваются OH^- -группами и частично ионами O_2^- , сорбирующимися на поверхности наночастиц, по механизму формирования двойного электрического слоя. Далее приведена численная оценка запасаемой в ионном состоянии энергии по числу пар «ион–электрон», которые могут образоваться при стабилизации в веществе запасённой энергии величиной 1 кДж/моль и увеличивать тепловыделение при окислении НП Al. Для системы « $Al^+ + \bar{e}$ » число пар в 1 моль вещества составляет $2,8 \cdot 10^{22}$ (4,6 % в 1 моль), для « $Al^{2+} + 2\bar{e}$ » – $8,9 \cdot 10^{21}$ (1,4 % в 1 моль), для « $Al^{3+} + 3\bar{e}$ » – $5,9 \cdot 10^{21}$ (0,9 % в 1 моль). Иону алюминия Al^{3+} соответствует электронная конфигурация $3s^03p^0$, у которой внешним является завершённый второй уровень, а на третьем энергетическом уровне нет электронов. Такой ион алюминия более устойчив²⁴, чем ионы Al^+ и Al^{2+} , электронная конфигурация которых $3s^23p^0$ и $3s^13p^0$, соответственно. Феноменологический физико-химический механизм действия высокоэнергетического излучения на порошки алюминия состоит из следующих стадий:

1. Полевая или ударная ионизация атомов алюминия в кристаллической решётке частицы ($Al^0 \rightarrow Al^+ + \bar{e}$; $Al^+ \rightarrow Al^{2+} + \bar{e}$; $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + \bar{e}$) и образование электронных лавин в алюминии – электронная эмиссия из частиц алюминия (внешний фотоэффект).

²³Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономарёвой. Л. : Химия, 1983. 232 с.

²⁴Коулсон Ч. Валентность. М. : Мир, 1965. 427 с.

2. Диссоциация молекул воды, сорбированных на поверхности частиц алюминия (по механизмам $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ и $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2^- + 2\text{H}^+$). Образующиеся на поверхности частиц OH^- -группы и O_2^- -ионы компенсируют положительно заряженную вследствие ионизации металлическую составляющую частицы (также возможный механизм образования O_2^- : $\text{Al}^0 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}-\text{O}-\text{O}^-$), образуя на поверхности отрицательно заряженный слой, и обеспечивают зарядовую нейтральность частиц – образование двойного электрического слоя « $N \cdot \text{Al}^{n+}$ – пассивирующая оболочка частицы – $N \cdot \text{OH}^- / \text{O}_2^-$ ».

Процесс разрушения структуры с запасённой энергией при нагревании сопровождается тепловыделением, связанным с разрушением двойного электрического слоя и релаксацией зарядовых состояний Al^{n+} .

Феноменология протекающих процессов представлена для микро- и нанопорошков алюминия. Подобные процессы протекают и после действия высокоэнергетического излучения на микро- и нанопорошки других металлов (Fe, Cu, W).

С помощью предложенного механизма объясняется формирование структурно-энергетического состояния с запасённой энергией. Одним из практических выводов на основе предложенного механизма является то, что любое высокоэнергетическое излучение, которое будет вызывать процессы ионизации в металлической составляющей частицы, будет приводить к увеличению удельного теплового эффекта окисления. Для проверки этого утверждения микронные порошки алюминия марок АСД-6 и АСД-6М были подвергнуты воздействию гамма-излучения. Для облучения микропорошков использовали источник γ -излучения изотопа Co^{60} : 1,17 и 1,33 МэВ, интенсивность излучения 0,05 Мрад/с. До и после облучения образцы были подвергнуты ДТА при нагревании в воздухе, по результатам которого были рассчитаны параметры активности.

После γ -облучения микропорошков алюминия АСД-6 дозами от 1 до 10 Мрад тепловой эффект окисления возрастал, достигая максимального значения (9,66 кДж/г) после облучения дозой 10 Мрад. В сравнении с необлученным порошком удельный тепловой эффект окисления увеличился на 7,38 кДж/г. После облучения микропорошка АСД-6М дозами 1, 2, 4 и 8 Мрад удельный тепловой эффект окисления был ниже удельного теплового эффекта необлученного порошка, но после облучения дозой 10 Мрад удельный тепловой эффект окисления увеличился с 4,48 до 9,66 кДж/г, т.е. на 5,18 кДж/г. Ранее такой эффект наблюдали после облучения нанопорошков металлов β -излучением и СВЧ-излучением. Таким образом, предложенный механизм подтверждён экспериментально.

При действии излучения, согласно предложенной в 4 главе диссертации феноменологической модели, на поверхности частиц алюминия после процессов ионизации металлического ядра происходит зарядовая компенсация сорбируемыми поверхностью ионами и OH^- -группами. Таким образом, на поверхности частицы формируется двойной электрический слой, в котором запасается энергия в форме разделённых зарядовых состояний (OH^- -группы и Me^+ , рис. 10).



Рис. 10. Схема накопления OH⁻-групп на поверхности защитной оболочки частицы вследствие диссоциации воды и диффузии протонов в частицу

Для определения концентрации водорода в нанопорошках алюминия использовали метод экстракции в среде инертного газа²⁵ с использованием анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Согласно полученным экспериментальным данным, содержание водорода в исходном НП Al составляло 1514,9 ppm (0,15149 мас. %), после электронного облучения – 1935,5 ppm (0,19355 мас. %), а после СВЧ-облучения – 1889,5 ppm (0,18895 мас. %).

Содержание металлического алюминия в образцах порошка Al после энергетического воздействия определяли при помощи метода волюмометрии по объёму выделившегося водорода в реакции алюминия с гидроксидом натрия (5):



Измеренный объем H₂ корректировали с учетом давления насыщенных паров воды, приводили к нормальным условиям.

Результаты исследований представлены на диаграмме (рис. 11, массы навесок 15–25 мг, трёхкратное повторение). Из полученных данных следует, что после воздействия СВЧ-излучения (серия АТ, соответствует образцам 1–5, табл. 2) и электронного пучка (NAE) содержание металлического Al выше, чем в необлученном (Исх.) и отожженном (NAIO) образцах НП Al. Наибольший эффект получен при действии СВЧ-излучения (образец АТ-3, № 3, табл. 2).

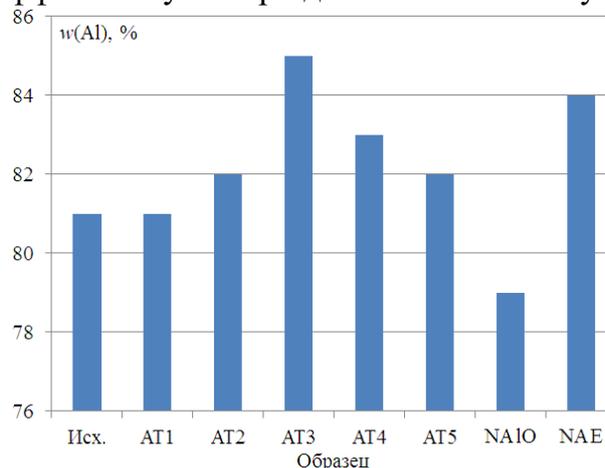


Рис. 11. Среднее содержание металлического Al в образцах (мас. %) по данным волюмометрического анализа, Исх. – необлученный НП Al, АТ1-АТ5 – после СВЧ-воздействия, NAIO – отожженный, NAE – после воздействия электронного пучка.

% (до ~ 1,2 кДж/г), для облученного электронным пучком ~ 10,3 % (до ~ 0,9

Прирост содержания металлического алюминия максимально составил 4 % после воздействия СВЧ и 3 % после действия электронного пучка (360 кэВ). Этот эффект обусловлен частичным восстановлением Al в составе оксидно-гидроксидной оболочки наночастиц Al и образованием кластеров Al. Оценка величины прироста удельного теплового эффекта окисления вследствие окисления восстановленного алюминия даёт следующие значения: для облученного СВЧ-излучением ~ 13,6

²⁵Григорович К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 23–34.

кДж/г). Таким образом, при нагревании порошка окисление восстановленного алюминия в пассивирующей оболочке приводит к дополнительному тепловыделению (максимально до $\sim 1,2$ кДж/г). Образование кластеров алюминия при воздействии СВЧ-излучения высокой мощности на НП Al за счет восстановления Al из оксидно-гидроксидных оболочек частиц Al было подтверждено в контрольном эксперименте с использованием порошка гидроксида Al, полученного методом осаждения из водного раствора $AlCl_3$. Контрольный образец характеризуется высокой степенью аморфизации и состоит из двух основных фаз – бёмита $AlOOH$ (PDF 211307) и $\gamma-Al_2O_3$ (PDF 100425), присутствующих в сопоставимых количествах.

Данные рентгенофазового анализа образца гидроксида Al после облучения также свидетельствуют о присутствии в нем следовых количеств алюминия (рис. 12). После воздействия излучения образцы содержат значительную долю бёмита. Следовательно, тепловое воздействие СВЧ-излучения было незначительным: температура, при которой начинается интенсивное разложение бёмита в условиях ДТА, не достигала $400\text{ }^\circ\text{C}$.

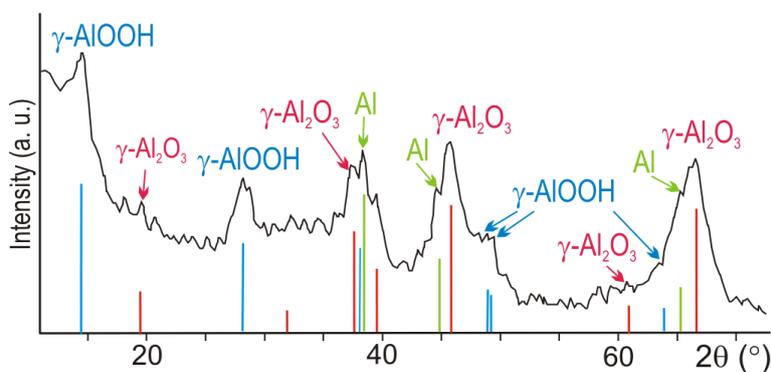


Рис. 12. Дифрактограмма образца бёмита после воздействия СВЧ-излучения

В результате воздействия СВЧ-излучения в аморфной матрице гидроксида Al наблюдается формирование сфероидальных структур размерами до 100 нм, обладающих большей плотностью по сравнению с плотностью основного материала (рис. 13).

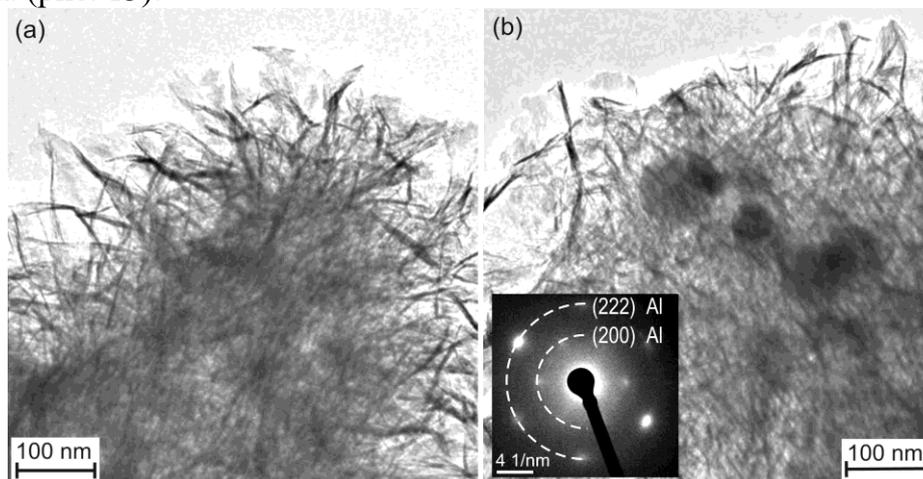
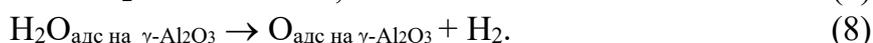


Рис. 13. Микроскопия высокого разрешения до (а) и после (б) СВЧ-облучения образца бёмита

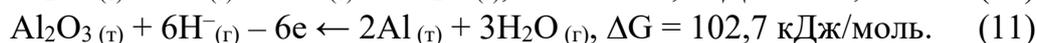
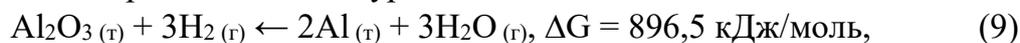
Положение рефлексов на электронограмме (рис. 13, *b*) такого образца соответствует межплоскостным расстояниям, характерным для кристаллической решетки металлического алюминия. Таким образом, данные экспериментальных исследований согласуются между собой и подтверждают восстановление алюминия в результате воздействия СВЧ-излучения высокой мощности на образец гидроксида Al.

Образование включений восстановленного алюминия при воздействии СВЧ-излучения на систему «бёмит- γ -Al₂O₃» происходит следующим образом. При воздействии на систему СВЧ-излучения высокой мощности происходит разложение адсорбированной и структурной воды по возможным схемам (6–8):



Хотя энергетические затраты на разрыв связей в молекуле по реакции (6) составляют 482 кДж/моль, суммарная реакция (8) с участием субстрата, содержащегося в системе, становится экзотермической (+ 215,9 кДж/моль) и протекает как практически безбарьерный процесс. Образование водорода за счет разрыва связи O–H в бёмите =Al–O–H \rightarrow =Al–O + H является менее вероятным, чем в процессе с участием воды, так как энергия связи составляет 703,7 кДж/моль. Высокий радиолитический выход водорода при облучении бёмита обусловлен относительно низкой энергией образования и удаления молекулярного водорода (404,8 кДж/моль).

Процесс восстановления алюминия из оксида алюминия можно представить в виде термохимических уравнений:



Из анализа уравнений (9–11) следует, что термодинамически вероятным при стандартной температуре является процесс восстановления с участием атомарного водорода (10). Восстановление металлов из различных оксидов при действии СВЧ-излучения на эти оксиды наблюдалось и в работах других исследователей²⁶.

Для проведения экспериментов по изучению действия СВЧ-излучения на физико-химические свойства электровзрывных нанопорошков меди и вольфрама было использовано излучение частотой 2,85 ГГц, длина импульса составляла 25 нс, частота следования импульсов 25 Гц. Среднеповерхностный диаметр частиц нанопорошка меди составлял 70 нм, а нанопорошка вольфрама 200 нм.

Общей закономерностью действия короткоимпульсного СВЧ-излучения (25 нс, 2,85 ГГц) на нанопорошки вольфрама и меди является изменение количества сорбированных поверхностью наночастиц газов и молекул воды, величины удельного теплового эффекта окисления. Вместе с тем нанопорошок вольфрама имеет устойчивую однородную защитную оболочку, по своей

²⁶ Zhou J., You Z., Xu W. et al. Microwave irradiation directly excites semiconductor catalyst to produce electric current or electron-holes pairs // Scientific Reports. 2019. V. 9 (1): 5470.

морфологии похожую на оболочку НП Al. Это приводит к тому, что после действия СВЧ-излучения нанопорошок вольфрама также увеличивает удельный тепловой эффект окисления. Нанопорошок меди (полученный в условиях взрыва медного проводника из электротехнической меди) образует слоистую защитную оболочку – морфология его оболочки подобна морфологии оболочки НП Fe и состоит из оксидов Cu_2O и незначительного количества CuO . Вследствие чего при действии СВЧ-излучения в оболочке наночастиц меди возможно периодическое накопление и релаксация дефектов, подобно процессам в наночастицах железа, связанных с частичным восстановлением металлов из оксидов. Таким образом, нанопорошки меди после высокоэнергетического воздействия также изменяют свои физико-химические свойства аperiodически.

Схематически процесс запасания энергии внешнего энергетического воздействия материалом (на примере порошка алюминия) может быть проиллюстрирован с использованием представления о метастабильном состоянии термодинамической системы (рис. 14). Состояние порошка с запасённой энергией, согласно предложенной схеме, является метастабильным состоянием на энергетической диаграмме процесса окисления алюминия.

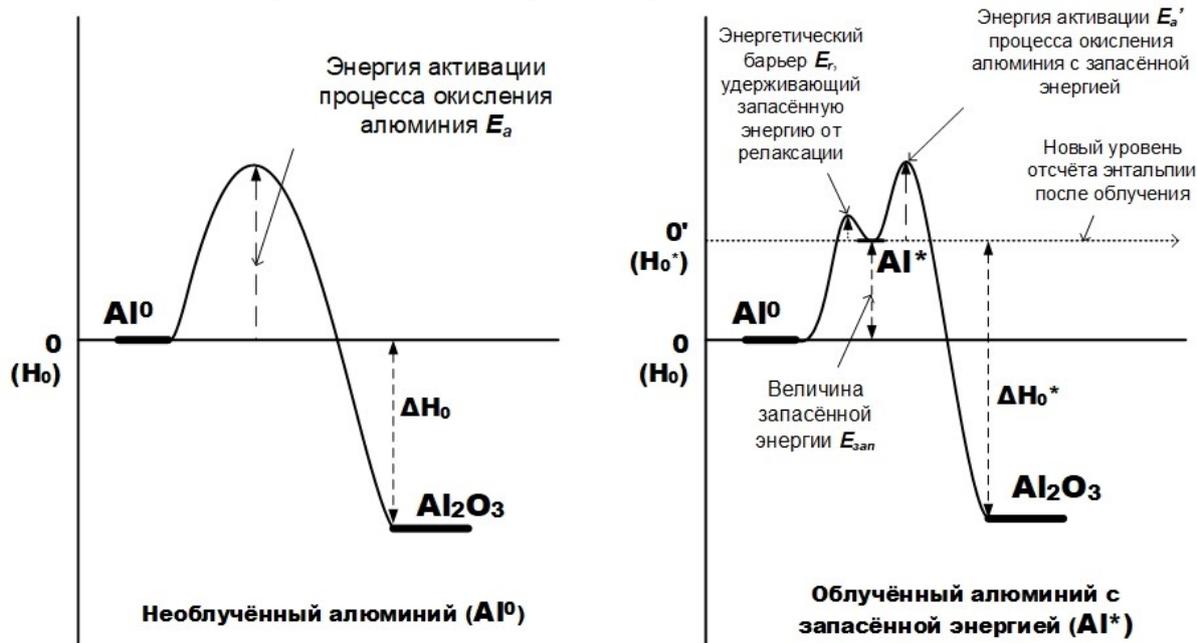


Рис. 14. Схематическое представление процесса запасания энергии в метастабильном состоянии

Схема хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе. Например, согласно ДТА НП Al после СВЧ-облучения (табл. 2) и воздействия электронного пучка (табл. 1), температура начала окисления снижается. Согласно представленной схеме, это может приводить к снижению энергии активации НП Al после облучения ($E_a' < E_a$). В то же время увеличение удельного теплового эффекта окисления НП Al происходит на величину запасённой энергии. Схематически это можно представить как новое начало отсчёта величины энтальпии $H_0^* = H_0 + E_{зан}$ – графически выбор начала отсчёта энтальпии условен, так как энтальпия является термодинамическим потенциалом, который можно определить с точностью до произвольной

константы²⁷. Вследствие этого в термодинамических расчётах используют не саму величину энтальпии H , а её изменение (ΔH). Таким образом, при окислении необлучённого алюминия в воздухе общее энерговыделение будет составлять $|\Delta H|$, а при окислении облучённого НП Al: $|\Delta H| + E_{зан}$. При этом величина запасённой энергии в дисперсном металле в несколько раз превышает величину стандартной теплоты плавления металла в массивном состоянии, что установлено экспериментально. Повышение реакционной способности является результатом перехода вещества в метастабильное и более химически активное состояние ($Al^0 \rightarrow Al^*$, рис. 14). При нагревании алюминий взаимодействует с кислородом, преодолевая энергетический барьер (E_a) за счёт дополнительного тепловыделения вследствие релаксации запасённой энергии.

В шестой главе «Применение дисперсных металлов, облучённых СВЧ-излучением» на основании проведённых исследований разработана схема для оптимальной реализации полученного технического эффекта повышения запасённой энергии в микро- и нанопорошках алюминия и железа и увеличения их реакционной способности, и использования этого эффекта в технологических процессах.

Значительное по величине запасание энергии (более стандартной теплоты плавления) экспериментально установлено для дисперсных металлов с помощью действия концентрированных потоков энергии в виде электронного пучка с энергией электронов 4 МэВ и короткоимпульсного СВЧ-излучения. Для анализа влияния СВЧ-облучения порошка алюминия на характеристики горения модельного высокоэнергетического материала (ВЭМ) было проведено экспериментальное исследование скорости горения и теплоты сгорания образцов (НИИ ПММ ТГУ, г. Томск). Исследуемые образцы модельного ВЭМ содержали 15,8 % инертного горючего-связующего СКДМ-80, 69,2 % перхлората аммония и 15 % порошка алюминия: не облучённого и облучённого²⁸.

Методом проходного прессования получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой (30÷35) мм с плотностью $(1,70 \pm 0,01)$ г/см³ и массой (1,7÷2,0) г.

Линейную скорость горения измеряли при атмосферном давлении на воздухе с помощью высокоскоростной съёмки (800 кадров/с) с использованием разработанных систем лазерной визуализации. Измерение теплоты сгорания проводили в калориметрической установке. Образец помещали в тигель и сжигали в бомбе калориметра при исходном давлении кислорода 2 МПа. Экспериментальные результаты измерения скорости горения и теплоты сгорания модельного высокоэнергетического материала приведены в табл. 7.

²⁷Базаров И.П. Термодинамика. М. : Высшая школа, 1991. 376 с.

²⁸Dubkova Y., Mostovchikov A., Kuznetsov V. Combustion of mixtures containing the activated aluminium powder // MATEC Web of Conferences, 2018, Vol. 194, 01014.

Таблица 7

Характеристики процесса горения модельного высокоэнергетического материала, изготовленного на основе облученного и необлученного порошков алюминия

Тип порошка алюминия в составе композиции	Скорость горения, мм/с	Теплота сгорания, МДж/кг
АСД-6М	1,57±0,04	5,60±0,10
АСД-6М после СВЧ	1,52±0,03	6,22±0,10

Таким образом, проведенные исследования показали, что воздействие короткоимпульсного СВЧ-излучения на порошок алюминия марки АСД-6М приводит к повышению теплоты сгорания смесевых композиций на его основе на 11 %. Это может быть объяснено на основании ранее обнаруженного эффекта запасаения в порошке энергии высокоэнергетического излучения и её последующего выделения в процессе окисления порошка. Таким образом, ранее обнаруженное увеличение реакционной способности облучённого порошка и запасание им энергии сохраняется и после изготовления из такого порошка модельного высокоэнергетического материала. При этом линейная скорость горения смесевой композиции практически не изменяется (табл. 7).

Для изготовления керамических образцов горячим изостатическим прессованием на основе необлучённого алюминия, так же как и на основе алюминия, обработанного СВЧ-излучением, были использованы смеси порошков HfB_2 и Al марки АСД-6М. Сравнивая полученные данные, необходимо отметить, что структура образцов на основе Al , обработанного СВЧ-излучением, более стабильна и обладает лучшими характеристиками (меньшей усадкой, большим содержанием оксида бора и боридом гафния) в сравнении со структурой образцов, полученных на основе необлучённого алюминия (содержащих большее количество окисленного алюминия).

ВЫВОДЫ

1. Воздействие электронного пучка и короткоимпульсного СВЧ-излучения на дисперсные металлы приводит к образованию двойного электрического слоя в микронных порошках металлов, к увеличению накопленного двойным электрическим слоем заряда в нанопорошках металлов. Природа эффекта связана с ионизационными процессами, приводящими к образованию двойного электрического слоя на поверхности частиц.

2. Увеличение удельной теплоты окисления порошков алюминия после облучения обусловлено несколькими механизмами: релаксацией двойного электрического слоя с разделёнными зарядами (до ~ 7 кДж/г), окислением кластеров частично восстановленного алюминия в защитной оболочке на поверхности частиц (до $\sim 1,2$ кДж/г), окислением водорода (до ~ 180 Дж/г), релаксацией механических напряжений в кристаллической решётке (до ~ 29 Дж/г).

3. Облучение нанодисперсных металлов потоками ускоренных электронов с энергией до 4 МэВ позволяет запасти энергию: в НП Al – 5,12 кДж/г (увеличение в 1,86 раза), в НП Fe – 9,62 кДж/г (увеличение в 2,45 раза). Запасание энергии происходит при облучении порошков металлов вследствие ионизационных процессов в металлической составляющей частицы, концентрирования заряженных структурных единиц в приповерхностном слое, электростатической и химической стабилизации зарядовых состояний в виде двойного электрического слоя.

4. Короткоимпульсное СВЧ-излучение позволяет увеличивать реакционную способность дисперсных металлов вследствие нетепловых механизмов воздействия. Установлено, что необходимая длительность СВЧ-импульса для повышения реакционной способности порошков алюминия сокращается с увеличением плотности мощности излучения и ростом амплитуды вектора электрической напряженности поля. Это указывает на ионизационную природу протекающих эффектов. Необходимым условием запасаения значительной величины энергии является использование мощного импульсного СВЧ-излучения, способного ионизировать частицу. При этом время введения энергии в систему (длительность СВЧ-импульса) должно быть меньше времени, необходимого для тепловой релаксации подводимой энергии.

5. Воздействие СВЧ-излучения на порошки металлов позволяет запастись в них бóльшую энергию, чем при воздействии электронных пучков, и за более короткое время воздействия. Время облучения для достижения эквивалентной введённой энергии при действии СВЧ-излучения занимает до 30 секунд, в то время как для электронного пучка – до 30 минут. В результате импульсного воздействия высокоэнергетического СВЧ-излучения значительное увеличение теплового эффекта окисления достигнуто для порошков алюминия: в 1,5 раза для АСД-6 (на 2,87 кДж/г), в 2,5 раза для АСД-6М (на 8,22 кДж/г), в 1,9 раз для АСД-8 (на 6,75 кДж/г), в 1,4 раза для АСД-10 (на 4,88 кДж/г), в 1,6 раза для НП Al (на 5,45 кДж/г).

6. При увеличении времени воздействия СВЧ- и электронного излучений (увеличение введённой энергии), одновременно с формированием зарядовых структур, происходит их разрушение и снижение удельного теплового эффекта окисления дисперсных металлов. Особенно сильно этот эффект проявляется на порошках железа как периодическое повышение и понижение удельного теплового эффекта (в диапазоне от 5,86 до 7,50 кДж/г для Fe P-10 и от 3,08 до 4,26 кДж/г для НП Fe). Аналогично изменялась и температура начала окисления: в диапазоне от 150 до 275 °С – для Fe P-10 и от 150 до 159 °С – для НП Fe.

7. Частицы нанопорошков металлов с однородной оболочкой (Al, W), образованной оксидом одной валентности, практически монотонно изменяют свои физико-химические свойства при увеличении времени воздействия СВЧ-излучения. Изменение физико-химических свойств нанопорошков металлов (Fe, Cu), частицы которых покрыты слоистой оболочкой из оксидов различной валентности, при увеличении времени СВЧ-воздействия носит колебательный характер.

8. Использование облучённого порошка алюминия в составе модельного композитного высокоэнергетического материала на основе полимерного

связующего СКДМ-80 позволяет увеличить энергетику его сгорания на 11 % в сравнении с композитом, наполненным необлучённым порошком, при этом скорость горения композита практически не изменяется.

9. Использование импульсного высокоэнергетического излучения позволяет решить важную научно-техническую задачу: модифицирование дисперсных металлов для придания им новых функциональных свойств – запасания энергии и изменения структуры пассивирующей оболочки. Запасённая энергия в облучённых порошках металлов позволяет увеличивать выход нитрида в процессе неорганического синтеза сжиганием, процессов спекания, окисления и горения за счёт дополнительного экзотермического эффекта, связанного с выделением запасённой энергии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus или Web of Science

1. **Mostovshchikov A.V.** Growth of aluminum nitride single crystals under thermal explosion conditions / A.P. Il'in, **A.V. Mostovshchikov**, L.O. Root // *Technical Physics Letters*. – 2011. – V. 37. – № 10. – P. 965–966.
2. **Mostovshchikov A.V.** The rise of energy accumulated in metal nanopowders / A.P. Il'in, L.O. Root, **A.V. Mostovshchikov** // *Technical Physics*. – 2012. – V. 57. – № 8. – P. 1178–1180.
3. **Mostovshchikov A.V.** Phase formation sequence in combustion of pressed aluminum nanopowder in air studied by synchrotron radiation / A.P. Il'in, **A.V. Mostovshchikov**, N.A. Timchenko // *Combustion, Explosion, Shock Waves*. – 2013. – V. 49. – № 3. – P. 320–324.
4. **Mostovshchikov A.V.** Effect of uniform magnetic and electric fields on microstructure and substructure characteristics of combustion products of aluminum nanopowder in air / A.P. Il'in, **A.V. Mostovshchikov**, A.Ya. Pak // *Technical Physics*. – 2016. – V. 61. – № 12. – P. 1862–1865.
5. **Mostovshchikov A.V.** The influence of microwave radiation on the thermal stability of aluminum nanopowder / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Il'in, P.Yu. Chumerin, Yu.G. Yushkov, V.A. Vaulin, B.A. Alekseev // *Technical Physics Letters*. – 2016. – V. 42. – P. 344–346.
6. **Mostovshchikov A.V.** Energy storage in aluminum nanopowder in stress-strain state of crystal lattice/ **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin, M.A. Zakharova // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. – 2016. – V. 327. – No. 2. – P. 77–80.
7. **Mostovshchikov A.V.** On air nitrogen chemical bonding in heat explosion of aluminum nanopowder and tantalum oxide mixtures / A.O. Chudinova, A.P. Ilyin, L.O. Root, **A.V. Mostovshchikov**, S.V. Spesivtseva, J.C. Kim // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. – 2018. – V. 329. – No. 12. – P. 114–121.
8. **Mostovshchikov A.V.** Synthesis of niobium nitride in conditions of heat explosion of aluminum nanopowder and niobium pentoxide mixtures / A.O. Chudinova, A.P. Ilyin, L.O. Root, **A.V. Mostovshchikov**, E.A. Bepalova, A. Manuraj // *Bulletin of*

- the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. – 2018. – V. 329. – No. 11. – P. 97–102.
9. **Mostovshchikov A.V.** Parameters of iron and aluminum nano- and micropowder activity upon oxidation in air under microwave irradiation / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Il'in, P.Y. Chumerin, Y.G. Yushkov // *Technical Physics*. – 2018. – V. 63 (8). – P. 1223–1227.
 10. **Mostovshchikov A.V.** Parameters of aluminum nanopowders activity after long-term storage in an airtight container / A. Ilyin, D. Tikhonov, **A. Mostovshchikov** // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2018. – V. 43 (8). – P. 749–753.
 11. **Mostovshchikov A.V.** Quantitative and qualitative analysis of hydrogen accumulation in hydrogen-storage materials using hydrogen extraction in an inert atmosphere / M.N. Babikhina, V.N. Kudiiarov, **A.V. Mostovshchikov**, A.M. Lider // *Metals*. – 2018. – V. 8 (9): 672.
 12. **Mostovshchikov A.V.** Study of self-propagating high-temperature synthesis of aluminium nitride using a laser monitor / L. Li, A.P. Ilyin, F.A. Gubarev, **A.V. Mostovshchikov**, M.S. Klenovskii // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44 (16). – P. 19800–19808.
 13. **Mostovshchikov A.V.** Effect of electron beam irradiation on the thermal properties of the aluminum nanopowder / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin, I.S. Egorov // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2018. – V. 153. – P. 156–158.
 14. **Mostovshchikov A.V.** High-Speed Visualization of Nanopowder Combustion in Air / F.A. Gubarev, M.S. Klenovskii, Li L., **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin // *Optica Pura Y Aplicada*. – 2018. – V. 51 (4). – 51003:1-7.
 15. **Mostovshchikov A.V.** Heat release in chemical reaction between micron aluminum powders and water / A.P. Ilyin, **A.V. Mostovshchikov**, O.B. Nazarenko, S.V. Zmanovskiy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – Iss. 52. – 28096-28103.
 16. **Mostovshchikov A.V.** Effect of beta-radiation exposure on the parameters of aluminum micropowders activity / A.P. Ilyin, **A.V. Mostovshchikov**, L.O. Root, S.V. Zmanovskiy, D.V. Ismailov, G.U. Ruzieva // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. – 2019. – V. 330. – No. 8. – P. 87–93.
 17. **Mostovshchikov A.V.** Impact of gamma-radiation exposure on activity parameters of aluminium micropowders/ A.P. Ilyin, **A.V. Mostovshchikov**, L.O. Root, S.V. Zmanovskiy, V.V. Smirnova, D.V. Ismailov, G.U. Ruzieva // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. – 2020. – V. 331. – No. 5. – P. 201–207.
 18. **Mostovshchikov A.V.** Optical system with brightness amplification for monitoring the combustion of aluminium-based nanopowders / Li L., **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin, A. Smirnov, F.A. Gubarev // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2020. – V. 69. – Iss. 2. – P. 457–468.
 19. **Mostovshchikov A.V.** Laser speckle correlation technique application for study of aluminium nanopowder combustion / F.A. Gubarev, Li L., **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin // *Applied Optics*. – 2020. – V. 59 (5). – P. 1263–1270.

20. **Mostovshchikov A.V.** Analysis of surface changes of burning nanopowders using digital processing of laser monitor images / F.A. Gubarev, S. Kim, L. Li, **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin // *Applied Optics*. – 2020. – V. 59 (18). – P. 5487–5496.
21. **Mostovshchikov A.V.** An optical system with brightness amplification for studying the surface of metal nanopowders during combustion / F.A. Gubarev, S. Kim, L. Li, **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2020. – V. 63 (3). – P. 375–382.
22. **Mostovshchikov A.V.** Imaging system with brightness amplification for a metal-nanopowder-combustion study / L. Li, **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin, P.A. Antipov, D.V. Shiyonov, F.A. Gubarev // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 127 (19). – 194503.

В российских изданиях из перечня ВАК РФ

23. **Мостовщиков А.В.** Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, **А.В. Мостовщиков** // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 19–24.
24. **Мостовщиков А.В.** Структурные и химические превращения в нанопорошках меди при нагревании в воздухе / Л.О. Толбанова, **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 16–18.
25. **Мостовщиков А.В.** Процессы окисления на воздухе нанопорошка меди при нагревании и пропускании электрического тока / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**, Л.О. Толбанова // *Перспективные материалы*. – 2010. – № 6. – С. 59–62.
26. **Мостовщиков А.В.** Кристаллические продукты сгорания в воздухе нанопорошка алюминия при действии магнитного поля / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков** // *Известия Томского политехнического университета. Физика*. – 2013. – Т. 323. – № 2. – С. 101–104.
27. **Мостовщиков А.В.** Феноменология формирования монокристаллов нитрида алюминия в магнитном поле в условиях теплового взрыва / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков** // *Известия Томского политехнического университета. Физика*. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 143–146.
28. **Мостовщиков А.В.** Состав примесей и микропримесей в нанопорошке алюминия и продуктах его сгорания в воздухе / А.П. Ильин, А.А. Громов, В.Г. Меркулов, **А.В. Мостовщиков** // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2015. – Т. 58. – № 6/2. – С. 101–106.
29. **Мостовщиков А.В.** Фазовый состав керамических порошков, синтезированных сжиганием нанопорошка алюминия в воздухе, с ростом массы образцов / Л.О. Роот, **А.В. Мостовщиков**, Т.В. Коновчук, А.О. Чудинова, Д.Н. Черепанова, А.П. Ильин // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2020. – № 1-2. – С. 10–13.

**Публикации по итогам конференций в изданиях,
индексируемых Scopus и Web of Science**

30. **Mostovshchikov A.V.** The resource-saving technology of aluminum nitride obtaining during combustion of aluminum nanopowder in air / A.P. Ilyin, **A.V. Mostovshchikov**, L.O. Root // CCT 2016, MATEC Web of Conferences 85, 01003 (2016).
31. **Mostovshchikov A.V.** Thermal stability of iron micro- and nanopowders after electron beam irradiation / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin, I.S. Egorov, D.V. Ismailov // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 712. – P. 60–64.
32. **Mostovshchikov A.V.** Application of aluminum nanopowder for pure hydrogen production / A.P. Ilyin, L.O. Root, **A.V. Mostovshchikov** // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 712. – P. 261–266.
33. **Mostovshchikov A.V.** The Influence of aluminium nanopowder density on the structure and properties of its combustion products in air / A.P. Ilyin, L.O. Root, **A.V. Mostovshchikov** // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 685. – P. 521–524.
34. **Mostovshchikov A.V.** The energy stored in the aluminum nanopowder irradiated by electron beam / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Ilyin, A.A. Azanov, I.S. Egorov // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 685. – P. 639–642.
35. **Mostovshchikov A.V.** Fluctuations in the values of the activity parameters of micron iron powder after microwave irradiation / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Il'in, P.Yu. Chumerin, I.K. Kalinich, A.S. Tsibanev, F.A. Gubarev // New York: IEEE, 2017, Progress in Electromagnetic Research Symposium (PIERS), St Petersburg, Russia, p. 2712–2715.
36. **Mostovshchikov A.V.** Influence of microwave and electron beam irradiation on composition of aluminum nanopowder / **A.V. Mostovshchikov**, A.V. Korshunov, A.P. Ilyin, I. Kalinich, P.Yu. Chumerin // Key Engineering Materials. – 2018. – V. 769. – P. 90–95.
37. **Mostovshchikov A.V.** Monitoring of aluminum nanopowder combustion ignited by laser radiation / L. Li, **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Il'in, F.A. Gubarev // Progress In Electromagnetic Research Letters. – 2018. – V. 75. – P. 125–130.
38. **Mostovshchikov A.V.** Effect of microwave radiation on the thermal properties of the electroexplosive copper nanopowder / **A.V. Mostovshchikov**, A.P. Il'in, V.S. Igumnov, P.Y. Chumerin, F.A. Gubarev // New York: IEEE, 2018 Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS), Toyama, Japan, 2018, pp. 317–319.
39. **Mostovchikov A.** Combustion of mixtures containing the activated aluminium powder / Dubkova Y., **Mostovchikov A.**, Kuznetsov V. // MATEC Web of Conferences, 2018, Vol. 194, 01014.

Патенты РФ

40. Патент РФ № 2421395. Способ получения нитрида алюминия : заявл. 21.12.2009, опубл. 20.06.2011 / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, А.В. Коршунов, **А.В. Мостовщиков**. – 4 с.

41. Патент РФ № 2437968. Способ получения микрокристаллов нитрида алюминия : заявл. 01.07.2010, опубл. 27.12.2011 / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова. – 5 с.
42. Патент РФ № 2418779. Состав термитного топлива : заявл. 04.02.2010, опубл. 20.05.2011 / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, **А.В. Мостовщиков**. – 5 с.
43. Патент РФ № 2551513. Способ получения нитрида алюминия : заявл. 12.05.2014, опубл. 27.05.2015 / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**. – 5 с.
44. Патент РФ № 2637732. Способ активации нанопорошка алюминия : заявл. 31.10.2016, опубл. 06.12.2017 / **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин, М.А. Захарова. – 8 с.
45. Патент РФ № 2657677. Способ модифицирования микро- и нанопорошков алюминия : заявл. 28.08.2017, опубл. 14.06.2018 / **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин, П.Ю. Чумерин. – 7 с.
46. Патент РФ № 2681962. Способ дегазации нанопорошка вольфрама : заявл. 24.05.2018, опубл. 14.03.2019 / **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин, П.Ю. Чумерин, В.С. Игумнов. – 6 с.
47. Патент РФ № 2685040. Устройство для исследования процесса горения порошков металлов или их смесей : заявл. 06.07.2018, опубл. 16.04.2019 / Ф.А. Губарев, Л. Ли, **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин. – 11 с.
48. Патент РФ № 2685072. Способ исследования процесса горения порошков металлов или их смесей : заявл. 06.07.2018, опубл. 16.04.2019 / Ф.А. Губарев, Л. Ли, **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин. – 11 с.
49. Патент РФ № 2687308. Устройство для исследования процесса горения порошков металлов или их смесей : заявл. 06.07.2018, опубл. 13.05.2019 / Ф.А. Губарев, Л. Ли, **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин. – 10 с.
50. Патент РФ № 2687121. Способ активации нанопорошка алюминия : заявл. 28.11.2018, опубл. 07.05.2019 / **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин, Д.В. Тихонов. – 8 с.
51. Патент РФ № 2712756. Устройство для исследования процесса горения порошков металлов или их смесей : заявл. 06.06.2019, опубл. 31.01.2020 / Ф.А. Губарев, Л. Ли, П.А. Антипов, **А.В. Мостовщиков**, А.П. Ильин. – 14 с.

Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ

52. Расчет параметров пробы алюминиевого порошка в процессе дериватографии / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**, И.М. Долганов, А.А. Бунаев // Номер регистрации (свидетельства) 2019615049, дата регистрации 18.04.2019.
53. Расчёт энтальпии взаимодействия алюминия со щелочными водными растворами / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**, И.О. Долганова, М.А. Пасюкова // Номер регистрации (свидетельства) 2019615519, дата регистрации 26.04.2019.

Монографии

54. **Мостовщиков А.В.** Виды запасенной энергии в твердых телах / **А.В. Мостовщиков** / под ред. А.П. Ильина. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 119 с.