

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»**

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

**Диссертация на соискание учёной степени
доктора технических наук**

**Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Ильин А.П.**

Томск 2020

Оглавление

Оглавление	2
Введение.....	7
Глава 1. Закономерности воздействия высокоэнергетических излучений на материалы.....	20
1.1. Запасенная энергия как характеристика структурно-энергетического состояния твёрдого тела после облучения	20
1.2. Известные механизмы запасания энергии в конденсированных композитных структурах на межфазных границах	22
1.2.1. Электрическая ёмкость электронно-дырочного ($p-n$)-перехода между двумя полупроводниками.....	22
1.2.2. Структуры «металл–диэлектрик–металл» (в том числе тонкопленочные металл-оксидные структуры)	24
1.2.3. Молекулярные конденсаторы и запасенная в них энергия	25
1.3. Запасённая кристаллической решёткой твёрдого тела энергия	28
1.3.1. Запасённая энергия малыми частицами дисперсных металлов	29
1.3.2. Запасание энергии структурными дефектами в твёрдом теле	31
1.3.3. Запасённая химическая энергия взрывчатых веществ	32
1.4. Высокоэнергетическое нетепловое воздействие на твёрдое тело	37
1.4.1. Действие потоков электронов и гамма-излучения на металлы и стабилизация облучённого металла	37
1.4.2. Воздействие СВЧ-излучения на твёрдое тело	44
1.4.3. Электрический взрыв проводников как способ запасания энергии в нанодисперсном состоянии металлов	47

1.4.4. Запасенная энергия в наночастице и нанопорошке.....	66
1.5. Релаксация запасённой энергии в нанодисперсном алюминии и сопровождающие её физико-химические процессы	73
1.5.1. Последовательность образования кристаллических фаз при горении нанопорошка алюминия	75
1.5.2. Закономерности изменения морфологии поверхности горящего порошка алюминия и скорости горения	82
1.5.3. Влияние однородного магнитного поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.....	93
1.5.4. Влияние неоднородного магнитного поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.....	97
1.5.5. Влияние электрического поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе	98
1.5.6. Микронапряжения в кристаллической решетке продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе	99
1.5.7. Роль запасённой энергии при формировании кристаллов AlN при горении нанопорошка алюминия	105
1.6. Структурно-методологическая схема диссертационного исследования и обоснование цели диссертации.....	107
Глава 2. Характеристики материалов, использованных в диссертационном исследовании, методики и методы исследования.....	112
2.1. Методики определения и характеристики структуры исследуемых дисперсных металлов.....	112
2.1.1. Методика определения содержания примесей в порошках металлов с помощью метода нейтронно-активационного анализа	114

2.1.2. Методика определения микроструктуры отдельных частиц и порошка с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения и растровой электронной микроскопии.....	119
2.1.3. Методика определения микронапряжений в частицах порошка металла с помощью рентгеноструктурного анализа	126
2.2. Интегральная оценка структурно-энергетического состояния порошков металлов с помощью метода дифференциального термического анализа	131
2.3. Методики облучения порошков металлов ионизирующими излучениями различного вида.....	136
2.3.1. Короткоимпульсное СВЧ-излучение	136
2.3.2. Потоки ускоренных электронов	138
2.3.3. Синхротронное излучение	139
2.4. Выводы по главе 2	141
Глава 3. Термохимические характеристики дисперсных металлов после воздействия бета-излучения.....	142
3.1. Характеристики дисперсных металлов после воздействия потоков ускоренных электронов с энергией 360 кэВ.....	143
3.1.1. Нанодисперсный Al	143
3.1.2. Нанодисперсный Fe	147
3.1.3. Микронные дисперсные Al и Fe.....	149
3.2. Характеристики нанодисперсных металлов после воздействия потоков ускоренных электронов с энергией 4 МэВ	152
3.3. Характеристики микронного дисперсного алюминия после воздействия потоков ускоренных электронов с энергией 4 МэВ	154
3.4. Феноменологическая физико-химическая модель воздействия потоков ускоренных электронов на дисперсные металлы	158

3.5. Выводы по главе 3	160
Глава 4. Термохимические характеристики дисперсных металлов после действия короткоимпульсного СВЧ-излучения	162
4.1. Физико-химические процессы при воздействии импульсов лазерного излучения на металлы	163
4.2. Физико-химические характеристики дисперсного алюминия после воздействия синхротронного излучения рентгеновского диапазона	165
4.3. Физико-химические характеристики дисперсного железа после воздействия СВЧ-излучения	168
4.4. Характеристики дисперсного алюминия после воздействия СВЧ-излучения	174
4.5. Моделирование пороговой длительности СВЧ-импульса, взаимодействующего с дисперсным алюминием по нетепловому механизму	180
4.6. Выводы по главе 4.....	186
Глава 5. Закономерности изменения структурно-энергетического состояния дисперсных металлов вследствие облучения.....	188
5.1. Нетепловой механизм действия СВЧ-излучения на порошки алюминия, формирования и стабилизации энергонасыщенного состояния	188
5.2. Влияние гамма-облучения на термохимические свойства микронных порошков алюминия	194
5.3. Восстановление алюминия в оксидной оболочке наночастицы под действием высокоэнергетического излучения.....	196
5.4. Эквивалентные электрические схемы строения частицы алюминия с запасённой энергией и процессов релаксации	201
5.5. Воздействие СВЧ-излучения на нанопорошки меди и вольфрама.....	203

5.6. Энергетическая диаграмма существования нового метастабильного состояния дисперсных металлов с запасённой энергией, превышающей энтальпию плавления	207
5.7. Сравнение предложенных методов воздействия излучений	209
5.8. Выводы по главе 5.....	210
Глава 6. Применение дисперсных металлов с запасённой энергией.....	212
6.2. Физико-химические стадии процесса повышения реакционной способности порошков металлов	213
6.3. Перспективные области технологического применения дисперсных металлов с запасённой энергией.....	215
6.3.1. Применение в модельных высокоэнергетических материалах.....	215
6.3.2. Применение для синтеза керамических материалов.....	226
6.3.3. Применение для синтеза нитрида алюминия.....	233
6.4. Выводы по главе 6.....	234
Заключение	236
Выводы по диссертации	241
Список сокращений и условных обозначений.....	244
Словарь терминов.....	246
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	249
Приложение 1. Термограммы микро- и нанопорошков металлов	278
Приложение 2. Акты	293

Введение

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 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 тетрарных 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. Петрова [5] 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. Ильина показано [6], 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 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. Андриевского [7] 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 межзёренных границах. С увеличением диаметра частиц более 10 мкм поверхность частицы перестает 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.

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 термохимических 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 запасаения 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 разделёнными 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 $\sim 3-4$ %), что

приводит к снижению температуры начала окисления (на ~ 70 °C) 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. Коришуну*, д.т.н., проф. *В.И. Верецагину*, 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.

Глава 1. Закономерности воздействия высокоэнергетических излучений на материалы

1.1. Запасенная энергия как характеристика структурно-энергетического состояния твёрдого тела после облучения

В середине 1960-х годов профессор (ректор с 1944 по 1970 гг.) Томского политехнического института А.А. Воробьев и его коллеги в своих работах ввели понятие запасенной энергии в щёлочно-галогидных кристаллах следующим образом: запасенная энергия – дополнительное теплосодержание, которым обладает облученный кристалл [11]. В качестве причины запасаения энергии они указали термодинамическую инерционность облучаемого объекта. Физически это обусловлено образованием дефектов в структуре твердого тела, которые не релаксируют после облучения. Вещество в процессе облучения изменяет свою внутреннюю упорядоченность путем образования единичных дефектов кристаллической структуры или их комплексов. В работах А.А. Воробьева указано и на то, что структура может изменяться при механическом воздействии, а также при действии электрического поля. Величина запасенной энергии может быть вычислена как разность свободных энергий (F) двух состояний – начального (F_1) и конечного (F_2). Свободная энергия определяется следующими факторами:

$$F = U - TS - \frac{ED}{2} - \frac{\varepsilon\sigma}{2} - W, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия, T – абсолютная температура, S – энтропия, E – напряженность электрического поля, D – электростатическая индукция, ε – относительная деформация, σ – механическое напряжение, W – поглощенная при облучении энергия. В работах также отмечено, что другими способами сохранения запасенной энергии являются резкое уменьшение температуры тела, прекращение облучения или электрической и механической нагрузки.

Запасенную энергию в экспериментах научной группы А.А. Воробьева измеряли двумя способами: с помощью метода термического анализа при нагревании щёлочно-галогенидного кристалла в воздухе и с использованием растворной калориметрии при растворении такого же кристалла в жидкости. Результаты измерения различными методами отличались – величина запасенной энергии, определенной методом растворной калориметрии, была выше. Это объяснили следующим образом: при отжиге быстрее рекомбинируют одиночные дефекты, в то время как комплексы дефектов термодинамически более устойчивы и при отжиге могут сохраняться.

Процессы накопления и сохранения зарядов в материале можно рассматривать как запасание материалом энергии, которая может выделяться при рекомбинации зарядов в виде тепла (фононные колебания в кристаллической решетке, акустический импульс), электромагнитного импульса, а также Джоулева тепла при стекании заряда с диэлектрика (электрического тока). Для практической реализации подобного метода запасания энергии необходимо установить, какие методы являются самыми оптимальными с точки зрения накопления заряда в материале, а также определить физическую природу потенциальных барьеров, которые удерживают заряды в веществе от стекания или рекомбинации. Подобные процессы накопления зарядов в твердом теле, касательно методов накопления зарядов и физической природы удерживающих их барьеров, относительно хорошо исследованы в радиационной физике твердого тела (и физике полупроводников как подразделе физики твердого тела).

Таким образом, процесс запасания энергии упрощенно можно рассматривать как процесс увеличения внутренней энергии физической системы, независимо от способа, которым эта энергия была увеличена [12].

1.2. Известные механизмы запасаения энергии в конденсированных композитных структурах на межфазных границах

1.2.1. Электрическая ёмкость электронно-дырочного ($p-n$)-перехода между двумя полупроводниками

Электронно-дырочным (или $p-n$) переходом традиционно называют некоторую область вблизи границы раздела двух полупроводников с различными типами проводимости: электронной (n) и дырочной (p). Такой переход широко распространен в электронных устройствах – именно на основе его физических свойств работают все современные полупроводниковые приборы [13].

При формировании ($p-n$)-перехода (вследствие разной величины работы выхода электронов, различной подвижности носителей заряда, скорости диффузии и т. п.) происходит перемещение носителей зарядов различного знака из области большей концентрации в область меньшей концентрации. Это приводит к возникновению областей с положительным и отрицательным объёмными зарядами и особой области между ними – области пространственного заряда, толщина которой в мощных полупроводниковых приборах может достигать нескольких миллиметров.

Таким образом, электронно-дырочный переход при неизменной температуре находится в состоянии динамического равновесия носителей заряда, и полный ток (в отсутствие внешнего приложенного напряжения) не протекает. Следствием этого является возникновение контактной разности потенциалов и электрического поля внутри перехода, а также потенциального барьера, препятствующего дальнейшему диффузионному переносу носителей заряда. Более подробно процессы, протекающие в электронно-дырочном переходе, рассмотрены в специализированной литературе по физике полупроводников [14].

Электронно-дырочный переход формально может быть представлен как конденсатор, обладающий определенной ёмкостью, так называемой барьерной ёмкостью p – n -перехода. В зависимости от площади p – n -перехода его ёмкость может достигать нескольких сотен пикофарад. Барьерная ёмкость оказывает негативное влияние на выпрямление переменного тока, так как будет шунтировать диод при токах высокой частоты. Положительной стороной этого эффекта является использование барьерной ёмкости в электронных компонентах – варикапах. В этих устройствах изменение ёмкости перехода управляет изменением обратного напряжения (так называемая электронная настройка).

Этот процесс представляет интерес с точки зрения запасенной энергии барьерной ёмкостью p – n -перехода. Принимая для расчетов значение U контактной разности потенциалов 0,5 В, а значение C ёмкости 100 пФ, вычислим запасенную W энергию в p – n -переходе в виде электростатического поля по формуле $W = CU^2/2$. Запасенная энергия в p – n -переходе составляет $12,5 \cdot 10^{-12}$ Дж. Для ультрабольшой интегральной микросхемы, содержащей 1 млрд элементов и более, общее число p – n -переходов будет сопоставимо. Таким образом, в микросхеме (процессоре, микроконтроллере и т. п.), содержащей ~ 1 млрд p – n -переходов, общая величина запасенной в их барьерной ёмкости энергии составит $\sim 0,0125$ Дж.

Кроме барьерной ёмкости существует и диффузионная ёмкость, возникающая при прямо приложенном напряжении. Ввиду малого сопротивления p – n -перехода при прямо приложенном напряжении эта ёмкость шунтируется и участия в процессе запасаения энергии не принимает.

Таким образом, запасённая энергия в p – n -переходе, по сравнению с энергией плавления, не вносит существенных изменений в термодинамическое состояние полупроводниковых устройств, т. е. p – n -переходы не могут запасть значительную по величине энергию.

1.2.2. Структуры «металл–диэлектрик–металл» (в том числе тонкопленочные металл-оксидные структуры)

Структуры «металл–диэлектрик–металл» упрощенно рассматривают как конденсаторы, обладающие определенной электрической ёмкостью – способностью накапливать электрический заряд. В конденсаторах, используемых в технике, в качестве диэлектрического материала применяют бумагу, слюду, керамику, оксиды металлов и т. п. К сожалению, вопрос о протекании химических (электрохимических) реакций в приэлектродной области и на поверхности электродов в конденсаторах и полупроводниковых приборах практически не изучен [14].

Широкое распространение получили тонкопленочные металл-оксидные структуры, используемые в качестве так называемых электролитических конденсаторов. В них диэлектрическим изолирующим материалом является пленка оксида того же металла, из которого сделана одна из обкладок конденсатора (анод). Методом электрохимического анодирования, например, получают оксидные слои на поверхности алюминия, тантала, ниобия, изготавливая, соответственно, алюминиевые, танталовые и ниобиевые электролитические конденсаторы. В качестве второй обкладки конденсатора (катода) используют электролит, обеспечивающий как электропроводность, так и химическую стабильность оксидного слоя на поверхности металлической обкладки-анода.

Нарушение полярности подаваемого на электролитический конденсатор напряжения приводит к замыканию между обкладками. Для защиты от неправильного подключения существуют неполярные электролитические конденсаторы, представляющие собой два последовательно соединенных электролитических конденсатора в общей сборке. При значительном превышении напряжения (независимо от полярности приложенного напряжения) происходит

вскипание электролита и разрыв конденсатора образующимся газом (испарившимся электролитом).

Без учета энергии, которая может запасаться в химических и электрохимических процессах на электродах, энергия, запасаемая подобными структурами, приближённо может быть вычислена по формуле $W = CU^2/2$. Оценим по этой формуле величину запасенной энергии в обычном оксидно-электролитическом алюминиевом конденсаторе, применяемом в источниках питания промышленной электроники (К50–18, К50–35 и т. п.), ёмкостью 10 000 мкФ, при напряжении 50 В, паспортная масса конденсатора К50–18 составляет 250 г. Величина запасенной энергии в таком конденсаторе составляет 12,5 Дж, а в пересчете на массу изделия удельная запасенная энергия составляет 0,05 Дж/г.

1.2.3. Молекулярные конденсаторы и запасенная в них энергия

В настоящее время для накопления и длительного удержания энергии в электрической цепи находят всё большее применение так называемые молекулярные конденсаторы [15]. Они имеют различные названия (в зависимости от производителя) – ионисторы, суперконденсаторы, ультраконденсаторы, электрохимические конденсаторы и т. п. Общее название таких конденсаторов в англоязычной литературе – electric double layer capacitor (EDLC) – конденсатор с двойным электрическим слоем. Их общим свойством, отличающим от обычных конденсаторов, является отсутствие диэлектрика и образование в них двойного электрического слоя. Технологический цикл работы «заряд–разряд» протекает в слое ионов, находящихся на поверхности электродов. При воздействии приложенного напряжения в процессе зарядки ионы движутся к противоположно заряженным электродам и накапливаются на них, образуя на границе раздела электролита и электродов двойной электрический слой «ион–электрод». В качестве

электролитов используют растворы кислот (H_2SO_4) и щелочей (KOH , NaOH) различной концентрации, а также различные соли (LiClO_4 , NaClO_4 , LiAsF_6 и т. п.) [16].

Ионисторы можно условно разделить по протекающим в них процессам зарядки–разрядки на три типа, представленных в работе [17] (поясняющие электрохимические схемы взяты из этой же работы).

1. Идеальный ионистор – ионистор с идеально поляризуемыми углеродными электродами. Считается, что в этих ионисторах при работе не протекают электрохимические реакции (поэтому их и называют идеальными). Работа подобного прибора демонстрируется, например, следующими схемами:

–C/30% водный раствор KOH/C^+ ;

–C/38% водный раствор $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}^+$;

–C/органический электролит/ C^+ .

2. Гибридный ионистор – ионистор с одним идеально поляризуемым углеродным электродом и противоположным неполяризуемым или слабо поляризуемым электродом (анодом или катодом). В таких ионисторах на одном из электродов, подобно аккумуляторам, протекает электрохимическая реакция. Возможная электрохимическая схема: $-\text{C}/30\%$ водный раствор $\text{KOH}/\text{NiOOH}^+$; $-\text{Ag}/\text{Твёрдый электролит } \text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{C}^+$. В конденсаторе с твёрдым электролитом RbAg_4I_5 на катоде протекает реакция $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}^0$, а в ионисторе с 30%-м водным раствором KOH в качестве электролита на аноде протекает реакция $\text{Ni}^{+2} - e \leftrightarrow \text{Ni}^{+3}$. Вследствие того, что ёмкость неполяризуемого электрода шунтируется сопротивлением протекающей химической реакции, накладывающей кинетические и диффузионные ограничения на скорость зарядки и разрядки ионистора, ёмкость гибридного ионистора в ~ 2 раза выше, чем у идеального [17].

3. Псевдоконденсаторы – ионисторы, в которых обратимые электрохимические процессы протекают на поверхности электродов. При этом

энергия в них может накапливаться как в приповерхностном слое электродов (подобно ионисторам), так и в приповерхностном слое и объёме электродов (подобно аккумуляторам). Возможны, например, следующие электрохимические системы: $-\text{Ni}(\text{H})/30\%$ водный раствор $\text{KOH}/\text{NiOOH}+$; $-\text{C}(\text{H})/38\%$ водный раствор $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbSO}_4(\text{PbO}_2)+$. Удельная запасаемая псевдоконденсаторами энергия сравнима с энергией, запасаемой аккумуляторами. Вследствие того, что кинетические и диффузионные ограничения в псевдоконденсаторах можно сократить, увеличивая площадь электродов, величина удельной мощности и количество циклов «заряд–разряд» псевдоконденсаторов в ~ 10 раз больше, чем у аккумуляторов.

В работе [17] также приведена оценка величины запасаемой энергии в электроде из активированного углерода с порами диаметром до 10^{-9} м, удельной поверхностью более 10^6 м²/кг. При прилагаемом напряжении 1 В удельная запасенная энергия составляет 100 кДж/кг, что уже близко по своей величине к удельной энергии, запасаемой аккумуляторами (до 1 МДж/кг). Тем не менее удельная мощность аккумуляторов не более 0,1 кВт/кг, в то время как удельная мощность ионисторов доходит до 10 кВт/кг, что позволяет использовать их для создания кратковременных мощных импульсов [16].

В настоящее время проводятся исследования по изучению накопления энергии в двойном слое на поверхности графеновых материалов [18], на основе которых авторы делают вывод о том, что в суперконденсаторах графеноподобные материалы имеют специфический механизм запасания энергии, обусловленный особенностями структуры энергетических зон (плотностью состояний носителей заряда). Кроме того, на основе графена разрабатываются проводящие чернила для технологии 2D-печати электронных схем (в том числе прозрачных, гибких и растягиваемых) [19], следовательно, исследования графеновых материалов будут продолжаться, и механизмы запасания энергии в графеновых материалах в дальнейшем будут изучены более детально.

Таким образом, в ионисторах, возможно, помимо запасаения энергии в форме электростатического поля лежит и механизм запасаения в структуре энергетических уровней – запасаение энергии электронной подсистемой материалов электродов – ДЭС (максимально до 10 кВт/кг).

1.3. Запасённая кристаллической решёткой твёрдого тела энергия

Металлический алюминий кристаллизуется в виде только одной кристаллической модификации (α -Al), поэтому более информативным является рассмотрение кристаллизации металлического железа. При комнатной температуре и при нагревании до 770 °C устойчиво железо модификации α -Fe (ферромагнетик, $a_0 = 0,286$ нм). При дальнейшем нагревании до 912 °C становится устойчивой кристаллическая фаза β -Fe (парамагнетик, $a_0 = 0,290$ нм). При последующем нагревании происходит переход в γ -Fe (суперпарамагнетик, $a_0 = 0,356$ нм). Следует отметить, что среди кристаллических фаз железа γ -Fe имеет максимальный параметр решётки. Фаза γ -Fe устойчива при нагревании до 1394 °C и переходит в δ -Fe (парамагнетик), устойчивую до температуры плавления железа (1536 °C). Эти фазовые превращения описываются правилом ступеней Оствальда [20].

Исходя из принципов равновесной термодинамики, если процесс нагревания происходит адиабатически, то вся энергия будет тратиться на нагревание твёрдого тела. Таким образом, уравнение для внутренней энергии твердого тела будет описываться неразрывной функцией, которая устанавливает взаимно однозначное соответствие между температурой тела и его внутренней энергией. Следовательно, величина запасённой таким способом энергии будет определяться только температурой тела и ограничена температурой плавления тела, выше которой твёрдое тело прекращает своё существование.

Таким образом, увеличение энергии происходит при нагревании твердого тела. Затем при охлаждении тела накопленная им энергия начинает диссипировать. При охлаждении тела до первоначальной температуры, в случае если в твёрдом теле не происходит никаких структурных изменений, являющихся барьером для окончательной релаксации энергии, запасаения энергии не происходит. Следовательно, для того чтобы тело обладало запасённой энергией после охлаждения, необходимо, чтобы в твёрдом теле образовывались потенциальные или кинетические барьеры, за счёт которых будет происходить запасаение энергии.

1.3.1. Запасённая энергия малыми частицами дисперсных металлов

Вопросы, связанные с запасенной энергией, являются предметом многих исследований, среди которых научный и практический интерес представляет энергетическое состояние малых частиц [21–24]. Если для системы малых частиц выделение запасенной энергии возможно при уменьшении площади удельной поверхности и релаксации метастабильных состояний в объеме частиц, то для отдельной частицы энерговыделение определяется ее метастабильным состоянием. Для гладких сферических частиц запасенная энергия в несколько кДж/моль проявляется при их диаметре менее 10 нм, т. е. размерный вклад в запасенную энергию характерен для кластерного диапазона частиц [25]. Что касается метастабильного состояния объёма наночастиц, то для них размерный критерий отсутствует, т. е. величина запасенной ими энергии зависит не только от диаметра частиц, но и от условий их получения [26]. Можно предположить, что вклад структурного фактора в запасенную энергию связан с экстремальными условиями получения частиц. В настоящее время нет технических проблем ввода в вещество достаточно большой энергии (электронные пушки, лазеры и т. д.), обеспечивающей не только испарение вещества, но и многократную ионизацию [20]. Поэтому основная проблема в запасаении энергии веществом – это

стабилизация энергонасыщенных структур, т. е. поиск метастабильных состояний, отделенных потенциальным барьером от равновесного состояния с минимальной энергией. Классическим примером таких структур являются металлические стекла, где потенциальный барьер формируется за счет резкого увеличения вязкости среды – кинетического торможения (барьера) термодинамически разрешенного процесса релаксации [20]. Сохранение запасённой энергии в процессе охлаждения веществ противоречит фундаментальному закону термодинамики – принципу Ле Шателье–Брауна: охлаждение (внешнее воздействие) должно приводить к отдаче энергии, поэтому сохранение метастабильных состояний требует внешнего стабилизирующего воздействия на вещество в нестабильном состоянии.

Интерес к структурно-энергетическому состоянию малых частиц связан как с чисто теоретическим обоснованием возможных предельных величин запасенной энергии в химической или неядерной физической формах (п. 1.2), так и с возможным решением прикладных задач за счет высвобождения дополнительной энергии [23].

При подводе тепловой энергии к твёрдым веществам, как правило, при достижении запасённой энергии, равной теплоте плавления ($\Delta H_{\text{плав}}$), твёрдое вещество начинает плавиться. Таким образом, в твёрдом веществе путем нагрева запастись энергией более теплоты плавления невозможно [27]. Для запасаения энергии более стандартной теплоты плавления необходимы другие, не тепловые механизмы запасаения [28]. Среди таких механизмов следует рассмотреть процессы запасаения энергии электронной структурой вещества: нано- и кластерное состояние вещества [5], системы с разделёнными зарядами (волны зарядовой плотности). Запасённая энергия, по величине больше стандартной теплоты плавления, может быть запасена при стабилизации метастабильных состояний в твёрдом теле только после действия на него высокоэнергетических излучений различной природы.

Современное развитие техники и технологий позволяет переводить вещество в высоковозбуждённое состояние, т. е. запастись в нём большую энергию. Основной

проблемой в запасании энергии является создание энергетического барьера для стабилизации и сохранения запасённой энергии.

1.3.2. Запасание энергии структурными дефектами в твёрдом теле

Существует специальный термин для процесса образования дефектов, вызванных смещением атомов в кристаллической решётке материалов (в частности, графита) при действии потока быстрых нейтронов (с энергией не ниже 25 эВ) – эффект Вигнера [29].

Эффект Вигнера приводит к накоплению энергии («энергия Вигнера») в графите кладок ядерных реакторов. Это стало причиной аварии реактора «Windscale-1» в Великобритании (10 октября 1957 г., возгорание графита в активной зоне реактора) [29]. Суть эффекта заключается в следующем: для выбивания атома из кристаллической решетки необходима энергия ~ 25 эВ, из них ~ 20 эВ рассеивается в виде тепла, а оставшаяся часть энергии запасается в виде пары дефектов Френкеля «атом–вакансия». При аннигиляции этого дефекта энергия, запасенная в нем, выделяется в виде тепла. Таким образом, при накоплении значительного количества дефектов увеличивается запасенная в них энергия, и при увеличении температуры (а как следствие – увеличении диффузионной подвижности дефектов по экспоненциальному закону) возможно экспоненциальное нарастание числа аннигилирующих пар [30]. Это приводит к саморазогреву графита, а в некоторых случаях – к возгоранию, что и произошло в Великобритании в реакторе «Windscale-1», имевшем низкоэффективное воздушное охлаждение. В современных реакторах температура графита в активной зоне составляет несколько сотен градусов Цельсия, что приводит к отжигу пар дефектов Френкеля и препятствует значительному накоплению энергии. Тем не менее такая проблема существует для верхней и нижней частей графитовых кладок реактора, где вследствие относительно низких температур и значительного теплоотвода

могут сохраняться подобные дефекты, т. е. накапливаться «энергия Вигнера» [31]. Например, для графита, облученного при температурах 450 и 650 °С и флюенсе нейтронов $7 \div 15 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, предельно запасаемая величина «энергии Вигнера» составляет 2280 Дж/моль (190 Дж/г) и 2040 Дж/моль (170 Дж/г) соответственно [32]. В работе [10] при облучении графита при температуре 100 °С, флюенсе нейтронов $2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и энергии нейтронов не менее 0,8 МэВ интегральная величина запасенной энергии составляла $\sim 836 \text{ Дж/г}$.

Таким образом, снижение рабочей температуры графитной кладки реактора приводит к большему запасанию в ней энергии, что является более опасным режимом эксплуатации ядерного реактора. Релаксация такого метастабильного состояния происходит с выделением тепла, которое обозначается термином «запасённая энергия», что является широко распространённым и устоявшимся понятием для характеристики облучённых материалов, которые принято исследовать с помощью метода термического анализа [10].

1.3.3. Запасённая химическая энергия взрывчатых веществ

Традиционно к системам с высокой запасенной энергией относят взрывчатые вещества, которые в настоящее время используются в практике перспективных добавок в ракетные топлива и компонентов других высокоэнергетических конденсированных систем. Несмотря на большой объём проведенных исследований в этом направлении, возможность влияния на них с помощью внешнего излучения различных видов изучено недостаточно.

К энергетическим конденсированным системам относят все виды взрывчатых веществ, пиротехнические средства, гидрореагирующие твердотопливные композиции, все виды порохов, смесевых твердых топлив и т. п.

Некоторые вещества, обладающие величиной энтальпии образования $\Delta H > 0$, можно особо выделить как вещества, обладающие, помимо традиционной запасенной энергии в химической форме, некоторой избыточной энергией, обусловленной термодинамическими особенностями образования данного вещества из простых веществ (табл. 1.1) [33].

Таблица 1.1

Характеристики отдельных современных взрывчатых веществ

Шифр	Название	ρ , кг/м ³	ΔH , кДж/кг
TNAZ	1,3,3-тринитроазетидин	1840	189,31
HNIW (CL-20)	Гексанитрогексаазаизовюрцитан	2040	991,91
B-10	Фуразанотетразиндиоксид	1850	3055,58

Согласно данным табл. 1.1, приведенные в ней взрывчатые вещества характеризуются удельной положительной энтальпией образования, причём энергетический эффект взрывчатого превращения достигается поглощением (запасанием) химической энергии в процессе их синтеза (эндотермические процессы). В процессе взрывчатого превращения запасённая энергия выделяется, тем самым обеспечивая высокие характеристики взрывчатого вещества.

Детонационный синтез, с одной стороны, можно рассматривать как один из способов механического синтеза наноразмерных кристаллических веществ. В качестве фактора механического воздействия выступает ударная волна, которая возникает при детонации взрывчатых веществ – процессе перехода запасенной энергии в химической форме в энергию взрыва. Этот процесс – использование энергии взрыва посредством детонационной волны – достаточно широко используют для синтеза химических соединений [34]. Практическим применением является диспергирование хрупких веществ и синтез новых веществ в

детонационной волне. Одним из основных практических приложений метода детонационного синтеза является синтез алмазов (подробно исследован в работе А.И. Лямкина [35]).

Синтез алмазов из взрывчатых веществ протекает в три стадии: детонация взрывчатого вещества, адиабатический разлёт продуктов детонации и взаимодействие продуктов детонации со средой. Частицы алмаза образуются за период времени 0,3–0,5 мс при детонационных превращениях, т. е. при протекании химических реакций. Алмазы на стадии детонационного расширения, согласно данным экспериментов по изучению электропроводности, не растут.

В детонационной волне алмаз образуется в два этапа. На первом этапе химически не связанный углерод конденсируется в аморфном виде, на втором этапе в результате полиморфного превращения образуется алмаз. В интервале давлений от 170 до 230 килобар есть переходная область неравновесной конденсации углерода, при давлениях ниже которой алмаз образуется в незначительном количестве, при более высоких давлениях аморфный углерод успевает полностью перейти в алмаз. Максимальный выход алмаза в оптимальных условиях достигает 60 % в пересчете на углерод, содержащийся во взрывчатом веществе.

Потери алмаза в процессах после детонации обусловлены вторичными химическими реакциями, протекающими в продуктах детонации при расширении. Максимальный выход алмаза при детонационном синтезе из смеси взрывчатых веществ «тротил–гексоген» (1:1) достигается в условиях, обеспечивающих изоэнтропический характер расширения продуктов детонации [35]. Частицы детонационного алмаза, согласно данным электронной микроскопии, имеют диаметр 10–30 нм и сферическую форму. Согласно рентгеновским методам анализа, частицы имеют размеры области когерентного рассеяния 4–6 нм.

После взрыва продукты детонации переходят в метастабильное состояние, в первую очередь за счет их высокой дисперсности (до 300 м²/г). С другой стороны,

в процессе детонации происходит высокоэнергетическое воздействие на добавки во взрывчатых веществах: измельчение вещества происходит до молекулярного (атомного) уровня с их частичной ионизацией. При этом протекает термическое разложение, химическое взаимодействие между компонентами с образованием оксидов, нитридов, карбидов и более сложных соединений в нанодисперсном состоянии [36].

К детонационному синтезу относится ударно-волновое воздействие на вещества во взрывном процессе [37]. Для такого синтеза модифицируемое вещество в определённом количестве вводят во взрывчатое вещество. В процессе детонации вещество подвергается диспергированию в ударной волне и взаимодействует с газообразными продуктами детонации. В результате этого образуются нанодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов и других химических соединений.

Технический эффект действия концентрированных потоков энергии такого вида позволяет приготавливать многокомпонентные (более 10 компонентов) шихты нанодисперсных порошков, идеально смешанных между собой, для получения композиционных и керамических материалов с высокой прочностью. При этом в качестве исходных порошков удобно применять неустойчивые вещества: нитраты, оксалаты, гидроксиды, карбонаты металлов и другие соединения. В условиях детонационного синтеза при действии концентрированных потоков энергии вещества разлагаются и подвергаются фазовым превращениям, что значительно повышает их реакционную способность (эффект Хэдвала) и диффузионную подвижность. Это состояние продуктов детонации позволяет осуществлять энерго- и ресурсоэффективный синтез за счёт снижения температуры и времени синтеза изделий из них.

Наряду с традиционным синтезом алмаза, кубического нитрида бора и других веществ, с помощью статического прессования, реализованного в Институте физики высоких давлений РАН (г. Москва), в Институте структурной

макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка) проводились работы по исследованию действия мощных ударных волн на материалы в ампулах сохранения. Для обработки ударной волной вещество (например, графит при синтезе алмазов) помещают в стальную герметичную ампулу и затем взрывают взрывчатое вещество вблизи ампул сохранения [38].

Процесс осуществляют в массивной камере. При определенных параметрах взрыва в ампуле происходит синтез алмаза микронных размеров. В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины в лабораторных условиях получили кубический нитрид бора, превосходящий по твёрдости алмаз.

В условиях детонационного процесса возможно получение нанодисперсных порошков оксида алюминия, допированных различными добавками, например оксида хрома III. Изделия такого состава используются в производстве изоляторов из керамики марки «ХГС», для изготовления оптически прозрачных материалов (активная среда твердотельных лазеров, например рубин или YAG), люминофоров. Синтез этих материалов [36] проводили в герметичной взрывной камере в атмосфере воздуха при начальном давлении 10^5 Па. В качестве взрывчатых веществ использовали свободно насыпанную смесь ТЭНа и гексогена. В качестве исходного порошка для синтеза была выбрана алюминиевая пудра ПАП-1, позволяющая создавать среду с высокой начальной пористостью для реализации во фронте ударной волны высоких температур и повышения величины внутреннего концентрированного потока энергии. В работе [39] в экспериментах в качестве допирующего компонента использовали бихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который при 200°C энергично сгорает, образуя нанодисперсный оксид хрома III. Таким образом, проявление эффекта запасаения энергии в виде увеличения энтальпии сгорания химического вещества находит широкое практическое применение.

1.4. Высокоэнергетическое нетепловое воздействие на твёрдое тело

1.4.1. Действие потоков электронов и гамма-излучения на металлы и стабилизация облучённого металла

Воздействие потоков ускоренных заряженных частиц на материалы исследуют на протяжении многих лет в связи с широким распространением подобных воздействий для модифицирования материалов: ионной имплантации в металлы и полупроводниковые материалы, создания упрочняющего покрытия на поверхности металлов и сплавов и т. п. [40].

Пучки заряженных частиц (чаще электронов) по энергии условно разделяют на две группы – низкоэнергетические и высокоэнергетические [41, 42]. В основе классификации лежит разделение электронно-лучевых установок по уровню мощности дозы генерируемого в них электромагнитного излучения. Установки низкоэнергетической группы считают безопасными, и к ним, в отличие от ускорителей с энергией частиц более 100 кэВ, не предъявляют требований по специальной защите от рентгеновского излучения.

Низкоэнергетические пучки – потоки ускоренных заряженных частиц с энергией от 10 до 100 кэВ, длительность импульса которых составляет 10^{-9} – 10^{-3} с. Подобные пучки используют в технологиях обработки поверхности материалов, аддитивных технологиях, благодаря их способности быстро разогревать тонкие поверхностные и приповерхностные слои облучаемого материала до температуры плавления с последующим быстрым охлаждением при испарении и в результате теплоотвода с поверхности объёмом материала. Такие эффекты приводят к появлению в веществе неравновесных состояний, волн сжатия и растяжения, что способствует формированию новых структурно-фазовых образований, изменению структуры зёрен, морфологии поверхности, спеканию и т. п. [41].

Высокоэнергетические пучки – потоки ускоренных заряженных частиц с энергией от 100 до 1000 кэВ. Эти пучки применяют для испытаний материалов и изделий на радиационную стойкость, в установках для исследования термоядерного синтеза, для накачки лазеров и т. п. Плотность мощности таких пучков высока, поэтому они способны вызывать значительную эрозию облучаемой поверхности, испарение материала и его перевод в плазменное состояние. Очевидно, что такие пучки непригодны для создания энергонасыщенных структур в твердом теле, так как при таких высоких энергиях и плотности мощности происходит физическое разрушение твердого тела.

К настоящему времени установлено, что существуют следующие каналы диссипации введенной в твердое тело энергии пучков: возбуждение и ионизация атомов, перестройка кристаллической решётки (фазовые переходы), образование радиационных дефектов, нагрев и эрозия материала, термомеханические напряжения, акустическая и электромагнитная эмиссия, фазовые превращения. Энергия в твердом теле переносится вторичными излучениями, теплопроводностью кристаллической решётки, ударными и ударно-пластическими волнами в конденсированном веществе и т. п. Эти явления происходят почти одновременно и являются конкурирующими: доля кинетической энергии пучка, подверженной диссипации в единицу времени по каждому из этих механизмов, зависит от ряда факторов, в том числе от плотности мощности пучка [41]. Например, механизмы тепловой эрозии можно условно разделить на две группы: перенос через поверхность отдельных атомов и молекул, отделение микро- и макрокапель от нагретой поверхности.

Наиболее интенсивно тепловая эрозия поверхности твердого тела (металлов) происходит при воздействии потоками ускоренных частиц с плотностью мощности выше 10^6 – 10^7 Вт/см². При плотности мощности более 10^{10} Вт/см² происходит разрушение облучаемого материала. Кроме того, известно [43–46], что воздействие низкоэнергетических пучков на материал приводит к формированию в нем

аморфных, нано- и субмикроструктурных структур в приповерхностных слоях, образованию в этих слоях новых фаз и перераспределению примесных элементов. Таким образом, для создания структур с запасенной энергией в твердом теле без сколько-нибудь значительного разрушения твердого тела (процесс эрозии поверхности относят к стадии разрушения материала) необходимо использовать пучки с плотностью мощности не выше 10^6 Вт/см². Это относится к материалам в массивном состоянии. Очевидно, что для вещества в дисперсном состоянии предельные плотности мощности будут значительно меньше.

Процессы электризации диэлектриков при действии ионизирующих излучений представляют особый интерес в радиационной физике твердого тела, так как имеют широкое применение в различных технологиях и областях техники [47]. Например, установлено, что объемный заряд в ионных кристаллах влияет на каталитические и абсорбционные свойства веществ, кинетику растворения, электрохимические свойства. Кроме того, радиационная электризация влияет на радиационную стойкость диэлектрических материалов.

Впервые явление формирования значительных электрических зарядов в твердом теле при воздействии на него ионизирующим излучением было обнаружено в 1900 г. Пьером и Марией Кюри при изучении радиоактивных солей Ba(Ra)Cl₂ [48]. Это послужило основой для работ в данном направлении по созданию атомных батарей – «радиоактивных источников тока». Работа таких батарей происходит за счет процессов накопления и перераспределения зарядов в гетерогенной среде, состоящей из источника ионизирующего излучения, диэлектрика и коллектора, накапливающего заряд [49].

Подобные эффекты возникают при воздействии ускоренных электронов, γ -квантов, а также других ионизирующих излучений на твердое тело. Так, например, облучение в электронном микроскопе кристаллов BaSO₄ и KCl электронами с энергией 50–100 кэВ приводит к их взрывному разрушению за счет накопления электрических зарядов в объеме кристалла. В статье [48] и монографии [50]

В.В. Громова утверждает: «Фактически любое твердое соединение с удельным электрическим сопротивлением более 10^{12} Ом·м после облучения на длительное время переходит в "электретное состояние". Например, в обычном оконном стекле после облучения его электронами образовавшийся электрический заряд уменьшается вдвое за ~ 100 ч».

Экспериментально установлено [51], что облучение металлов и сплавов рентгеновским излучением, γ -квантами, потоками ускоренных электронов с эквивалентной дозой излучения менее 10^5 Дж/кг, а полупроводниковых кристаллов – менее 10^3 Дж/кг, вызывает упорядочение кристаллической решётки дефектных кристаллов. В то же время основным фактором воздействия являются ионизационные процессы в решётке независимо от типа проводимости кристаллов. Экспериментально установленной особенностью эффекта является то, что вводимая в облучаемый кристалл энергия, приводящая к аннигиляции дефектов, по своей величине ниже энергии порога образования дефектов [52]. Таким образом, высвобождение запасенной энергии из полупроводниковых кристаллов приводит к улучшению эксплуатационных характеристик полупроводниковых кристаллов Si, GaAs, InSb: увеличивается время жизни и подвижность носителей заряда вследствие снижения дефектности кристаллов.

Установлено, например, что малые дозы излучения (до 20 кРад) повышают стабильность и снижают дефектность мезопористого кремния, изменяют концентрацию ловушек, а также создают возможность управлять зарядовыми состояниями с памятью переключения (смещение уровня Ферми) [53]. В работе [54] экспериментально показано, что воздействие гамма-излучения изменяет комплексную диэлектрическую проницаемость кристаллов CdZnTe в низкочастотной области вследствие изменения дефектной структуры кристалла, а также отклонения его состава от стехиометрического. Кроме того, облучение металлов, сплавов и композитов малыми дозами ионизирующего излучения приводит к снижению дефектности их структуры, релаксации механических

напряжений и улучшению прочностных характеристик. Всё это позволило разработать технологии радиационного упрочнения металлорежущего, бурового и волочильного инструментов [51].

В работе [48] приведён практически исчерпывающий перечень физических процессов, происходящих в материале при облучении и способствующих накоплению в нем заряда: формирование первичных и вторичных радиационных дефектов (возбужденные и ионизированные частицы, локализованные дырки и электроны, смещенные атомы и т. д.); локальное разупорядочение структуры диэлектрика (тепловые клинья, рекристаллизация); радиационно-химическое разложение (деградация) материала (в сложных органических диэлектриках) и выделение летучих продуктов радиолиза; высокое локальное тепловыделение (особенно при облучении мощными пучками ускоренных электронов), сопровождающееся формированием больших термических напряжений в зоне $1/3$ величины пробега электронов в веществе, что может привести к испарению диэлектрика и микровзрыву; накопление объемного электрического заряда, часто до величин, при которых спонтанно возникают электрические разряды, приводящие к разрушению материала. Возникновение радиационного заряда основывается на следующих процессах: торможение заряженных частиц в объеме облучаемого однородного материала (или их эмиссия с поверхности); зарядение вследствие пространственной анизотропии свойств облучаемого материала (например, в гетерогенной системе); возникновение электрического заряда вследствие пространственного градиента плотности тока ионизирующего излучения. При этом энергия, необходимая для радиационно-электрического разрушения материала, намного меньше той, которая необходима для чисто радиационно-механической деструкции (за счет накопления радиационных дефектов), вместе с тем электрический пробой при облучении реализуется в случае $j_i > j_y$, где j_i – ток инжекции, j_y – ток утечки.

К сожалению, В.В. Громов не рассмотрел энергетический баланс процессов, происходящих при диссипации в образце энергии электронного пучка, воздействующего на образец, что позволило бы оценить коэффициент полезного действия этих процессов как процессов запасаения энергии в твердом теле. Тем не менее анализ приведенных данных позволяет утверждать, что процессы, происходящие в диэлектриках при их облучении, приводят к накоплению в них дефектов, и как следствие, запасанию энергии ионизирующего излучения, облучающего твердое тело. Например, в работе [55] после облучения дисков из боросиликатного стекла γ -квантами источника ^{60}Co (энергия γ -квантов составляла 2 МэВ, поглощенная доза 2 Мрад) их помещали в печь между прижимными омическими контактами и нагревали до 300 °С, при градиенте температур до 50 °С между контактами. При нагревании инжектированный заряд стекал во внешнюю цепь, при этом измеряемый ток достигал величины 10^{-12} А. На более нагретый контакт всегда стекал отрицательный заряд, что подтверждало связь направления термотока с направлением градиента температуры. Кроме того, после отжига боросиликатного стекла исчезала его темно-желтая окраска, но незначительный ток регистрировался и после обесцвечивания стекла.

Кроме того, высокоомные диэлектрические материалы могут также заряжаться при действии на них γ -излучения. В этом случае зарядение является следствием ионизации облучаемого материала и перераспределения возникающих носителей зарядов (в основном комптоновских электронов) в объеме диэлектрика, а механизм возникновения объемного заряда при облучении γ -квантами подобен механизму зарядения при облучении потоком ускоренных электронов. Условия облучения оказывают существенное влияние на распределение заряда в образце, его величину и знак. Например [50], при отсутствии электронного равновесия в системе, когда комптоновские электроны покидают приповерхностный слой образца и смещаются в направлении первичных γ -квантов, поверхностный слой становится положительно заряженным, а на некоторой глубине заряд может быть равным нулю. Например [56], в плексигласе (полиметилметакрилат) при

интенсивности γ -излучения 25 Вт/см^2 средняя плотность тока электронов составляет $1,37 \text{ А/см}^2$. Если с потоком γ -квантов в образец попадают вторичные электроны из окружающего пространства, то суммарный заряд может быть отрицательным и накапливаться на облучаемой поверхности. Подобное разделение зарядов было экспериментально обнаружено в работах, посвященных облучению парафина и LUCITE (органическое стекло) [48].

Таким образом, экспериментально показана возможность существования в твердом теле структуры с неравномерным распределением заряда – так называемой «волны зарядовой плотности», что может быть перспективным направлением для создания структур с запасенной энергией на основе пространственно разделенных разноимённых зарядов – знакопеременных волн зарядовой плотности.

Кроме того, экспериментально установлено существование знакопеременных волн механического напряжения в процессе облучения электронным пучком материалов. В частности, в работе [57] показано, что при действии электронного пучка энергией до 20 кэВ с плотностью мощности в импульсе до $2,2 \text{ Дж/см}^2$, длительностью импульса $0,8 \text{ мкс}$ на $\alpha\text{-Fe}$ в приповерхностном слое материала (до $\sim 1 \text{ мкм}$) существуют волны механического напряжения с амплитудой до 8 ГПа . В работе [58] экспериментально установлено, что поля напряжений после облучения потоком электронов с энергией 4 МэВ сохраняются в $\alpha\text{-Fe}$ с хромовым покрытием (до $3 \text{ мас. \%}$ атомов Cr на глубину до 500 мкм). Амплитуда полей напряжения достигала 400 МПа . В то же время после облучения $\alpha\text{-Fe}$ без хромового покрытия сохранения напряжений не обнаружено [58]. Таким образом, после действия излучений одним из возможных механизмов стабилизации и сохранения части энергии излучения в веществе является напряженно-деформированное состояние кристаллической решётки облучённого материала.

1.4.2. Воздействие СВЧ-излучения на твёрдое тело

В последнее время возрастает актуальность исследования влияния электромагнитного излучения сверхвысокой частоты (СВЧ-излучение) на различные объекты как живой, так и неживой природы. Анализ ряда монографий и статей, как зарубежных, так и отечественных авторов, позволяет выделить несколько направлений исследования [59–66]:

1. Тепловой механизм воздействия. Установлено, что СВЧ-излучение с частотой 2,45 ГГц действует на молекулы воды – происходит их поляризация и нагрев, что используют для осушения древесины, семян, полимеров, вулканизации резины, стерилизации медицинских инструментов. Этот же механизм лежит в основе синтеза веществ с использованием СВЧ-излучения по «золь-гель»-технологии, в которой излучение используется как источник внутреннего нагрева вместо внешнего источника тепла. Кроме того, СВЧ-излучение создает вихревые токи в металлах, что приводит к их нагреванию, вследствие чего становится возможной сварка тонких металлических листов. Также с помощью термического воздействия СВЧ-излучения спекают керамические материалы и пытаются проводить их сварку, где в качестве припоя используют порошковые добавки меди, латуни, железа.

2. Нетепловое взаимодействие СВЧ-излучения с атомной и электронной подсистемами вещества. Установлено, что ферромагнитные вещества, содержащие атомы Fe, Ni, Co, а также ферриты, являются поглотителями СВЧ-излучения, в то время как другие металлы в основном являются отражателями, а керамические материалы на основе оксида алюминия – прозрачными для СВЧ-излучения в широком диапазоне частот. В частности, установлено, что кратковременное импульсное воздействие СВЧ-излучения с частотами 2,45 и 24 ГГц на полупроводниковые монокристаллы CdS и CdTe:Cl изменяет профиль распределения примесей в граничном слое. Причем эффект имеет не тепловую

природу – под действием излучения формируются комплексы дефектов, которые связывают экситоны в приповерхностной области.

Современные генераторы СВЧ-излучения позволяют получать высокие мощности излучения (10^8 – 10^{10} Вт) в короткоимпульсном режиме (10^{-8} – 10^{-7} с). Возникающие при воздействии мощного СВЧ-излучения механические напряжения на границе раздела двух сред с различными электрофизическими свойствами могут быть использованы для очистки механических поверхностей от слабопроводящих покрытий и оксидов. Например, известно, что вследствие СВЧ-воздействия происходит изменение дефектной структуры меди в массивном состоянии [65]. В работе [67] образцы для исследования поликристаллической меди приготавливали выплавкой слитка в вакууме из вакуумной меди. Из слитка методомковки получали прямоугольный прут, из которого вырезали пластинки толщиной не более 350 мкм и площадью 1,5 см². После механической шлифовки штампом вырубали диски диаметром 3,2 мм. Поверхность дисков выравнивалась механически, затем диски подвергали электролитической полировке, в результате которой с каждой стороны удалялся с поверхности слой толщиной ~ 20 мкм. Далее осуществляли рекристаллизационный отжиг образцов в среде аргона в течение 9 ч при 850 °С. Подготовленные образцы облучали с помощью СВЧ-генератора с виртуальным катодом [65], при этом получали следующие параметры излучения: частота излучения 2850–3150 МГц, длительность импульса 250–350 нс. Воздействие на образец осуществлялось однократными импульсами через 30–40 с с общим числом облучающих импульсов 100. Плотность мощности излучения в месте установки образцов составляла 2 кВт/см². Для проведения исследований методом электронной микроскопии изготавливали тонкие фольги с использованием электролитической импульсно-периодической полировки с помощью прибора «Микрон».

Установлено [67], что в исходном состоянии поликристаллические образцы меди имели относительно низкую плотность хаотически расположенных

дислокаций ($0,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$), дальнотействующие поля напряжений отсутствовали. Воздействие СВЧ-излучения приводило к генерации и формированию различных дислокационных структур в меди: полосовая, ячеисто-сетчатая с разориентировками, сетчатая без разориентировок. С увеличением расстояния от облучаемой поверхности меди объемные доли полосовой и ячеисто-сетчатой структур убывали. За пределами рассчитанной глубины скин-слоя ($\sim 1,15 \text{ мкм}$) оставалась в основном сетчатая структура, которая постепенно переходила в хаотическую. Скалярная плотность дислокаций максимальна у поверхности ($2,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и убывала с удалением от неё. Наиболее значительное уменьшение скалярной плотности дислокаций наблюдалось в слое толщиной $0,4 \text{ мкм}$. Плотности дислокаций в полосовой и ячеисто-сетчатой структурах максимальны на глубине $0,25 \text{ мкм}$ от облучаемой поверхности и затем убывали. В случае сетчатой и хаотической структур плотности дислокаций менялись слабо. При этом на одной и той же глубине от поверхности наблюдали различные типы структур с резко различающимися значениями плотности дислокаций, что свидетельствует о значительной неоднородности формирующейся дислокационной структуры. С удалением от поверхности за пределами скин-слоя такая неоднородность уменьшалась: максимальная генерация дислокаций происходила на внешней половине скин-слоя (т. е. в приповерхностном слое).

Таким образом, в приповерхностном слое происходит формирование дефектной структуры, в которой возникают механические напряжения, достигающие 300 МПа . Под действием таких напряжений в облучаемой меди возможны пластические деформации от 10 до 50% , что соответствует величине запасённой энергии $\sim 14 \text{ Дж/кг}$. Следовательно, импульсное воздействие мощного СВЧ-излучения приводит к формированию структур с запасённой энергией в твердом теле за счет образования значительного количества различных структурных дефектов (различных типов дислокационных структур).

Исследования по действию СВЧ-излучения на различные наноматериалы в настоящее время сосредоточены на изучении взаимодействия СВЧ-излучения с тонкими металлическими пленками. Анализ зарубежных публикаций показывает, что зарубежные исследования в основном сосредоточены на изучении воздействия СВЧ-излучения на биологические объекты, влиянии СВЧ-излучения на протекание химических реакций и применении СВЧ-излучения в порошковой металлургии для спекания порошковых заготовок.

1.4.3. Электрический взрыв проводников как способ запасаения энергии в нанодисперсном состоянии металлов

Электрический взрыв проводника представляет собой преобразование электрической энергии высокой плотности мощности, которая расходуется на нагрев проводника, образование жидких капель пара и плазмы, а также на образование ударной волны и эмиссию электромагнитного излучения. Действие энергии высокой плотности мощности на проводник характеризуется сосуществованием металла в виде жидкости, пара и плазмы одновременно: система «металл–газ» является неравновесной в течение определенного времени при взрыве. Традиционно электрический взрыв рассматривается как быстрый нагрев металла. В то же время экспериментальные данные по электрическому взрыву указывают на особенности протекания взрыва, которые не могут быть отнесены только к нагреву [68]. Результатом электрического взрыва проводников является образование нанопорошков металлов, в частности, таким способом могут быть получены нанопорошки тугоплавких металлов.

1.4.3.1. Физические процессы, протекающие при электрическом взрыве проводника

Анализ существующих представлений об изменении физического состояния металлов в процессе ЭВП позволяет сделать вывод, что все они основаны на квазиравновесности или равновесности процессов. Процесс прохождения импульса тока через металлический проводник рассматривается как обычный джоулев нагрев проводника. При этом для анализа механизма электрического взрыва используется интеграл действия, в основу которого положен закон Джоуля–Ленца. Считается, что электрическая энергия в этом случае идет на нагрев металла и полностью переходит в тепло. Некоторые экспериментальные данные не находят объяснений в рамках традиционных представлений:

- 1) аномально высокая эмиссия электронов с еще неразрушенной проволоочки, которая может в 100 раз превышать плотность эмиссионного тока насыщения из металлов при температуре их плавления [69];
- 2) наличие 30–40 % вещества проводника в ионизованном состоянии при введении в него энергии, сравнимой с теплотой сублимации материала проводника [68];
- 3) повышение на стадии собственно взрыва примерно в 100 раз энергии излучения в инфракрасном спектральном диапазоне относительно энергии теплового излучения при температуре, рассчитанной по закону Джоуля–Ленца, при допущении, что вся вводимая в металл энергия расходуется на его нагрев [68, 70];
- 4) признаки люминесцентного излучения в видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах на стадии собственно взрыва, что может быть результатом быстрого диспергирования жидкого металла и возникновения напряженности электрического поля между фрагментами металла [70].

Таким образом, отмеченные экспериментальные данные указывают на неравновесность процессов при ЭВП, не находят объяснений в рамках

существующих представлений об ЭВП и служат основанием для формирования принципиально нового подхода.

Плотность мощности вводимой в проводник электрической энергии повышают путем увеличения интегральной энергии или скорости ввода этой энергии в проводник. В обоих случаях актуальна проблема повышения дисперсности продуктов электрического взрыва при минимальных затратах электрической энергии.

В экспериментах с медными проводниками было установлено, что при повышении введённой в проводник интегральной энергии в три раза площадь удельной поверхности конечных продуктов электрического взрыва увеличивается лишь на 30–40 %. Более значительное влияние скорости ввода в проводник (плотности мощности) обнаружено при электрическом взрыве молибденовых проводников в среде газообразного аргона, но технически более трудной задачей является осуществление взрыва с бесконечной паузой тока.

ЭВП как метод диспергирования металлов характеризуется следующими особенностями [71]:

- 1) время взрыва составляет 10^{-5} – 10^{-8} с;
- 2) величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг;
- 3) температура в момент взрыва может достигать значения 10^4 К и выше, давление – 10^9 Па;
- 4) скорость разлета продуктов составляет от 1 до 5 км/с;
- 5) одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия;
- 6) частицы формируются как за счет конденсации паровой фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла;
- 7) увеличение вводимой в проводник энергии приводит к возрастанию доли металла, перешедшего в парообразное состояние, но получение чисто паровой фазы считается невозможным.

Достоинством электровзрывной технологии является ее универсальность – возможность получения нанопорошков металлов, сплавов, интерметаллидов и химических соединений с неметаллами на одном и том же оборудовании. Максимальный выход нанопорошков по алюминию составляет 50 г/ч, по вольфраму – до 300 г/ч при производстве на одной установке.

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

1.4.3.2. Структурно-энергетические процессы на стадиях ввода энергии и релаксации первичных продуктов диспергирования металла

В работе [72] явление ЭВП рассмотрено с позиций изменения энергетического и структурного состояния металла на стадиях ввода энергии и релаксации первичных продуктов диспергирования металла. Показано, что эти изменения связаны с вынужденными процессами взаимодействия концентрированного потока энергии с веществом и с последующими самопроизвольными процессами релаксации. Весь процесс электрического взрыва проводников можно разделить на три стадии:

- I. От начала действия тока до плавления – вынужденный процесс.
- II. От момента плавления до потери проводником проводимости – вынужденный процесс.

III. От потери проводником проводимости до полного охлаждения (остановки) конечных продуктов электровзрыва – самопроизвольный процесс.

Будем рассматривать только электрически согласованный (с бесконечной паузой тока) взрыв металлического проводника в химически инертном газе (рис. 1.1).

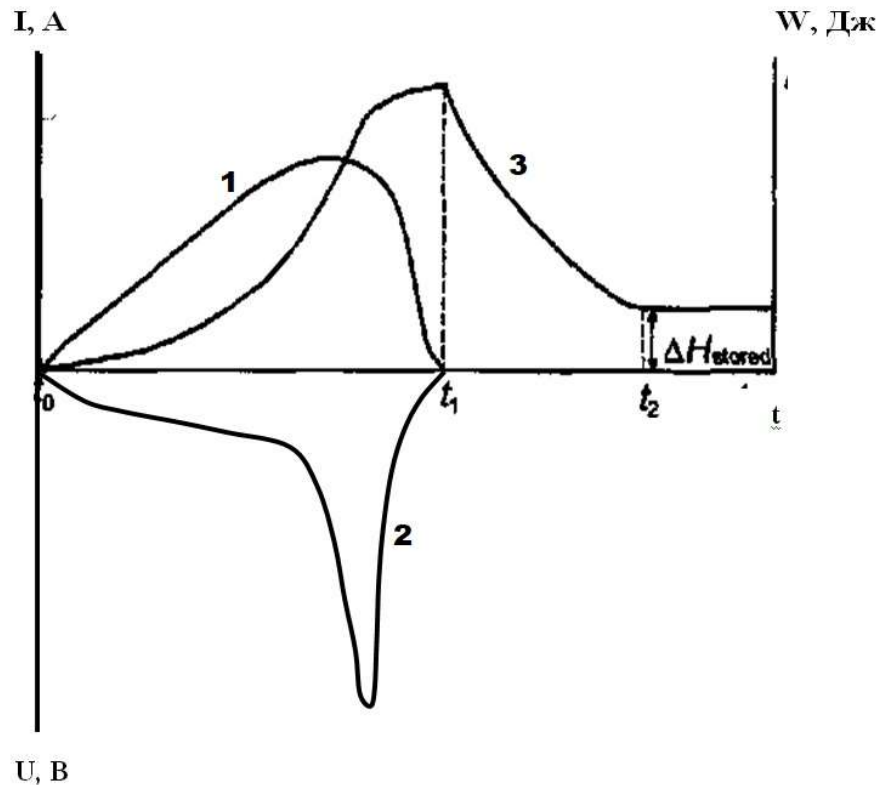


Рис. 1.1. Схема протекания электрически согласованного взрыва. В период времени t_0-t_1 происходит изменение во времени тока (1), напряжения на взрываемом проводнике (2) и энергии (3); t_1-t_2 – диссипация энергии в продуктах электрического взрыва

Плотность тепловой мощности тока J_p при относительно небольшой ее величине равна произведению удельной электропроводности на напряженность электрического поля во второй степени (закон Джоуля–Ленца). В соответствии с этим законом на всех стадиях ЭВП в результате взаимодействия электронов и остовных ионов энергия должна передаваться кристаллической решетке. Введение в металл энергии с высокой плотностью мощности приводит к неравновесности процессов, которая проявляется в том, что диссипация энергии происходит по всем

возможным каналам, в том числе и энергетически невыгодным в равновесных условиях: это нагрев проводника в конденсированном состоянии, плавление, испарение металла, ионизация, образование новых поверхностей с разрывом химических связей – распад металла на кластеры. Особо следует отметить, что в условиях неравновесности существенно важным процессом является образование новой поверхности с разрывом химических связей – распад металла на кластеры. Энергоемкость такого процесса возрастает с уменьшением размеров кластеров, особенно быстрый ее рост наблюдается, если диаметр кластеров менее 10 нм [73]. Наиболее энергоемким процессом для большинства металлов является ионизация. Для алюминия скрытая теплота плавления составляет 10,8 кДж/моль, теплота сублимации – 327 кДж/моль, а первый потенциал ионизации – 577,6 кДж/моль.

В соответствии с принципом Ле-Шателье–Брауна при внешнем воздействии (вводимой в проводник энергии) в металле происходят процессы, противодействующие этому внешнему воздействию. При быстром вводе энергии часть вводимой энергии расходуется на разрыв химических связей, на ионизацию и др. и, таким образом, в тепло переходит меньше энергии, чем это следует из закона Джоуля–Ленца:

$$\Delta H < \gamma E^2, \quad (1.1)$$

где γ – удельная электропроводность металла; E – напряженность электрического поля.

В условиях ЭВП не достигается равновесия между процессами, что означает одновременное сосуществование вещества в различных энергетических состояниях [74]. При этом распределение плотности мощности энергии в проводнике, по-видимому, носит также гетерогенный характер. Предполагается, что при высокой плотности мощности в металле появляются каналы проводимости [75], распределение и время жизни которых носит флуктуационный характер. Флуктуации каналов проводимости способствуют выравниванию температуры в объеме металла при нагреве до нарушения его сплошности. Неоднородность

распределения плотности мощности в проводнике определяет дисперсность первичных продуктов электрического взрыва проводников. Увеличение скорости ввода электрической энергии в проводник (или плотности мощности энергии) приводит к росту степени неравновесности процесса диссипации энергии.

Началом процесса диспергирования проводника при ЭВП, по-видимому, следует считать появление тепловых флуктуаций в объеме проводника. При достижении максимальной температуры в канале проводимости ($T_{\max}$) установится квазиравновесие, определяемое величиной электрического сопротивления:

$$T_{\max} = (|I^2 R t| / (\alpha S)) + T_0, \quad (1.2)$$

где I – величина тока; R – сопротивление канала проводимости; α – коэффициент теплоотдачи стенкой канала проводимости; S – поверхность теплоотвода; T_0 – температура в проводнике за пределами канала проводимости; t – время.

При повышении плотности мощности и прохождении через него быстро нарастающего импульса электрического тока ($\tau \leq 1$ мкс) происходит разрушение проводника.

Конечными продуктами при введении в металлы энергии с высокой плотностью мощности в химически инертной среде являются высокодисперсные порошки металлов. На стадии их охлаждения полной релаксации в состоянии порошков не происходит и часть энергии «замораживается» в виде запасенной энергии поверхности, внутренних дефектов, зарядовых состояний [76]. В определенных условиях величина запасенной энергии может превысить стандартную теплоту плавления металла [77]. Неравновесность процессов, протекающих при охлаждении, проявляется в сохранении в металле запасенной энергии.

Таким образом, критерием неравновесности процессов, протекающих при введении в металл энергии с высокой плотностью мощности при электрическом взрыве, является отклонение от закона Джоуля–Ленца для любого интервала времени при действии импульса тока (вынужденный процесс). На стадии

охлаждения продуктов диспергирования проводника (самопроизвольный процесс), когда электрический ток уже не протекает, неравновесность проявляется в сохранении в металле запасенной энергии.

Наличие прямой связи между кинетическими параметрами – скорость ввода энергии в проводник и дисперсность продуктов ЭВП – отражает более сложную динамику неравновесного процесса разрушения проводника, чем просто процесс кипения металла. Таким образом, интеграл действия электрического тока (введенная в проводник энергия e) не достаточен для анализа как процесса ЭВП, так и конечных продуктов взрыва. При различных скоростях ввода энергии в проводник, но при одном и том же значении интеграла действия конечные продукты диспергирования проводника по крайней мере будут отличаться по площади удельной поверхности и по функции распределения частиц по размерам. Дисперсность конечных продуктов ЭВП регулируется таким параметром, как скорость ввода энергии при $e/e_c < 1,5$ – $1,8$. При одинаковой введенной в проводник энергии ($e/e_c = 1,5$) в процессе электрического взрыва медных проводников в атмосфере воздуха дисперсность конечных продуктов возрастает с повышением J_p [77]. При $e/e_c > 1,5$ – $1,8$ уменьшение размеров частиц за счет вышеназванного параметра становится неэффективным. С ростом e/e_c среднеповерхностный диаметр частиц асимптотически приближается к диаметру областей когерентного рассеяния в частице (рис. 1.2) [77]. Это может означать, что с повышением введенной энергии проводник распадается на первичные кластеры приблизительно одинакового размера, причем с увеличением степени неравновесности процесса однородность кластеров по размерам возрастает, а их размеры уменьшаются и асимптотически приближаются к 10 нм (рис. 1.2).

Формирование конечных продуктов ЭВП сопровождается коалесценцией, спеканием, агрегированием первичных кластеров. Наличие этих процессов приводит к появлению более крупных частиц и к большему разбросу по размеру частиц. Таким образом, процесс взаимодействия концентрированного потока энергии с металлом (ЭВП), приводящий к диспергированию последнего, является

неравновесным процессом диссипации энергии в металле с формированием дискретных структур – первичных продуктов.

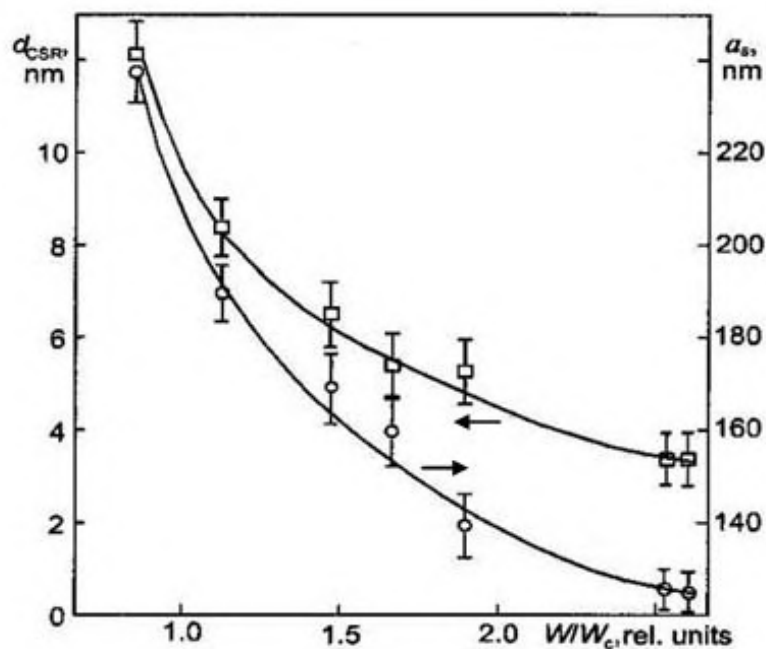


Рис. 1.2. Зависимости среднеповерхностного диаметра частиц $\bar{a}_c$ и диаметра областей когерентного рассеяния d_{CSR} в них от величины удельной введенной в проводник энергии W/W_c при ЭВ алюминиевых проводников в среде аргона

Алюминиевые порошки, полученные в определенных условиях ЭВП, согласно результатам растворной калориметрии, имеют значительную запасенную энергию (40–60 кДж/моль), превышающую по величине стандартную теплоту плавления алюминия (табл. 1.2) [77].

Таблица 1.2

Запасенная энергия электровзрывных порошков,
определенная с помощью бомбовой и растворной калориметрии

Образец (газ – среда получения)	$S_{уд}$, м ² /г	Удельная теплота сгорания НП Al, кДж/моль	Удельная энтальпия растворения, кДж/моль	Примечание

НП алюминия (водород)	7,4	$1728,4 \pm 6,0$	$590,3 \pm 8,0$	0,3 н р-р HCl
НП алюминия (аргон)	6,4	$1729,7 \pm 2,1$	$578,4 \pm 7,4$	0,3 н р-р HCl
АСД-4 (эталон)	0,8	$1667,7 \pm 5,0$	$510,8 \pm 8,3$	0,3 н р-р HCl

В качестве эталонного образца для калориметрии в работе использовали порошок алюминия АСД-4 ($\bar{a}_s = 10$ мкм), который получен распылением расплава в относительно равновесных условиях. Теплота сгорания нанопорошков превышает теплоту сгорания эталонного порошка на 60,7 (в водороде) и на 62,0 кДж/моль (в аргоне). В то же время энтальпия растворения нанопорошков алюминия в 0,3 н растворе HCl превышает энтальпию растворения эталона на 79,5 и 67,6 кДж/моль, соответственно. Таким образом, электровзрывные нанопорошки алюминия, в сравнении с эталоном (АСД-4), имеют запасённую энергию, превышающую стандартную теплоту плавления алюминия (10,8 кДж/моль) в несколько раз. Полученные экспериментальные данные отражают энергонасыщенное состояние электровзрывных нанопорошков алюминия, полученных в условиях действия электрической энергии высокой плотности мощности.

1.4.3.3. Динамика формирования частиц нанопорошков металлов при электрическом взрыве проводников в инертных газовых средах

Процесс разлета продуктов ЭВП ранее моделировали в однофазном приближении [68, 78, 79], где продукты взрыва рассматривались как однородная среда. В то же время известно [68], что после прохождения импульса электрического тока и разрушения проводника первичные продукты представляют собой 30 мас. % ионов, 30 мас. % атомов, молекул, кластеров и 40 мас. % капель,

то есть вещество находится в газоподобной фазе и перегретом жидкоподобном состоянии.

Моделирование динамики разлета продуктов диспергирования проводника при нагревании его мощным импульсом тока в многофазном приближении проведено в работах [80, 81]. Система уравнений гидродинамики решалась в цилиндрических координатах при наличии плазмы металла, инертного газа и совокупности конденсированных частиц двух различных размеров. Процессы, происходящие в веществе проводника при прохождении по нему электрического тока, в модели [80, 81] не рассматривались. За начальный момент принималось время, когда проводник уже разрушился, площадь его сечения увеличилась примерно в десять раз и наступила пауза тока. В качестве окружающей среды был взят инертный газ (аргон), поэтому химические реакции между продуктами взрыва и внешним газом, как и состав так называемой «газовой шубы», не рассматривались.

Предложенная модель [80, 81] позволяет определить температуру, скорость и концентрацию капель в любой момент времени после начала разлета в любой точке взрывной камеры. Она также дает возможность оценить влияние таких гидродинамических и геометрических факторов, как давление окружающей среды, расстояние до подложки, размер капель и интенсивность межфазного теплообмена (между парами металла и конденсированными каплями), на отношение массы всех частиц, достигших подложки, к общему количеству вещества.

Первичные продукты разрушения проводника при протекании через него мощного импульсного тока представляют собой, как было отмечено выше, плазму с дисперсной фазой – ионизованный газ, содержащий малые частицы или кластеры и капли. Состояние первичных продуктов разрушения проводника может быть описано моделью кластерной (пылевой) плазмы [82], то есть плазмы, в которой кластеры и капли эффективно растут или испаряются. При высоких температурах малые частицы могут испускать электроны. Этот процесс соответствует

термоэмиссии для макроскопической поверхности. При относительно низких температурах, ниже температуры ионизации атомов и молекул, их заряд определяется прилипанием электронов и ионов (положительных и отрицательных). В условиях электрического взрыва проводников кластерная плазма нестабильна и процессы роста и испарения в ней ведут к превращению кластеров в конденсированную макроскопическую систему.

На основании анализа результатов численного исследования динамики разлета продуктов ЭВП [80, 81], теоретических [82] и экспериментальных данных [83] в диссертации О.Б. Назаренко предложен механизм формирования конечных продуктов ЭВП в инертных газовых средах, начиная с максимально достигаемой ими температуры и до полного охлаждения. В отличие от [80, 81], где принято допущение о нейтральности, в предлагаемой О.Б. Назаренко модели учитываются процессы ионизации капель металла.

Процесс формирования продуктов электрического взрыва проводников состоит из следующих этапов: ввод энергии, диспергирование и формирование первичных продуктов ЭВП (газоподобной фазы и жидких частиц), формирование вторичных продуктов ЭВП (доиспарение металла с поверхности жидких капель), формирование конечных продуктов ЭВП за счет конденсации газоподобной фазы на поверхность жидких капель и на зародышах (ионах).

На первом этапе разлета продуктов электрического взрыва проводников газоподобная фаза (плазма и пар), как менее плотная составляющая, удаляется от оси проводников с более высокой скоростью по сравнению с каплями. Физически этот процесс представляет собой обтекание капли перегретой жидкости газоподобным потоком (рис. 1.3) [83]. При этом происходят следующие процессы: доиспарение металлов с поверхности капель, их остывание и остывание газоподобной фазы.

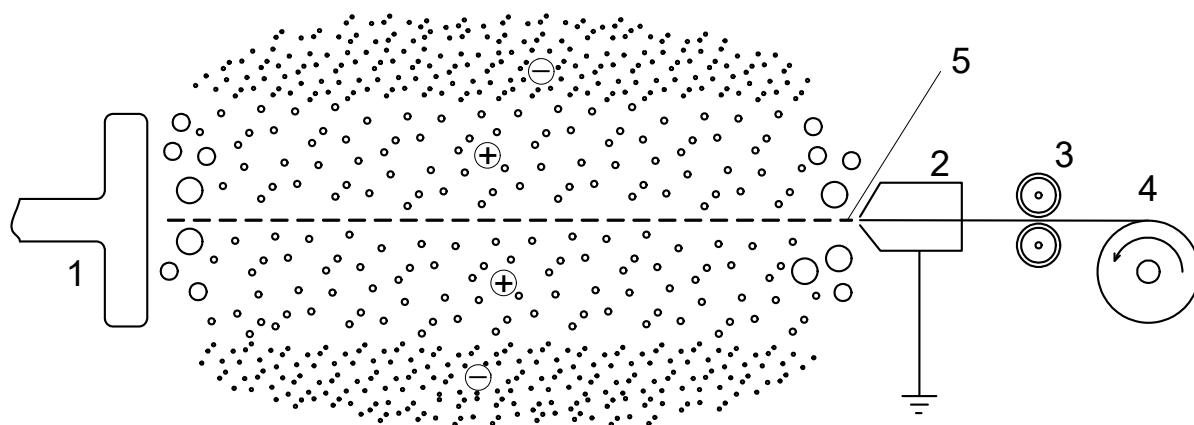


Рис. 1.3. Схема разлета продуктов электрического взрыва проводника:

- 1 – высоковольтный электрод; 2 – направляющая втулка; 3 – подающие ролики;
4 – катушка с проволокой; 5 – область разрушения концов проводника

Образование капель связано с разрывом химических связей между атомами металлов и с термоэмиссией электронов, в результате чего капли получают положительный заряд, а газоподобная фаза – отрицательный. Через некоторое время после начала разлета капли как инерционная составляющая продуктов взрыва догоняют и пронизывают газоподобную составляющую. За время «раздельного» существования происходят процессы релаксации и понижения температуры обеих составляющих, так что второе обтекание капель газоподобными продуктами происходит в условиях более низких температур. При этом формирование частиц протекает путем конденсации газоподобной фазы на поверхность жидких капель и конденсации на зародышах из газоподобной фазы (рис. 1.4). В условиях высоких скоростей охлаждения продуктов и действия электромагнитных полей происходит стабилизация зарядовых структур.

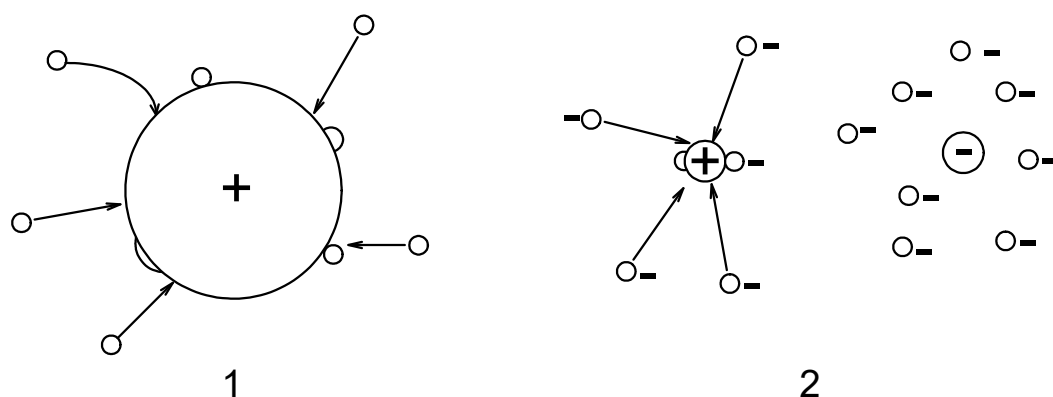


Рис. 1.4. Схема формирования частиц нанопорошков: 1 – осаждение газоподобной фазы продуктов электровзрыва из объема на жидкоподобную частицу;
2 – осаждение газоподобной фазы на зародыш (ион)

Согласно экспериментам, продукты диспергирования металлических проводников до их контакта с воздухом разделяются по заряду в электрофилтре [84]. Фракции НП алюминия с положительно и отрицательно заряженных электродов, а также фракцию, не осевшую на электродах, изучали с помощью бомбовой калориметрии (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Результаты бомбовой калориметрии различных по заряду фракций электровзрывного нанопорошка алюминия

Образец (газ–среда при получении)	$S_{уд}$, м ² /Г	Энтальпия образования Al_2O_3 , ΔH^{298} , кДж/моль
1. НП алюминия (H_2) средний, без разделения на фракции:	7,4	$1728,4 \pm 6,0$
- с положительного электрода электрофилтра;	5,4	$1804,1 \pm 6,0$
- с отрицательного электрода электрофилтра;	6,1	$1737,5 \pm 6,0$
- нейтральная фракция	9,0	$1595,2 \pm 5,5$
2. Алюминий АСД-4	0,8	$1667 \pm 5,0$

Согласно существующей модели частицы с энергонасыщенной структурой [6], заряженные частицы, образующиеся в процессе электрического взрыва, более прочно удерживают дисперсионную среду – аргон – за счет более сильного «диполь–индуцируемый диполь» взаимодействия. Частицы, не несущие электрического заряда, с аргонном будут взаимодействовать по механизму дисперсионного притяжения. При пассивировании порошка медленным напуском воздуха происходит передача (дрейф через оксид) электронов от металла к окислителю или дрейф окислителя – протона H^+ – к поверхности металла. За счет этих процессов у положительно заряженной в условиях ЭВП частицы положительный заряд увеличивается, быстрее достигая необходимого для торможения процесса окисления-восстановления электростатического потенциала, чем для частиц, не имеющих заряда. В случае отрицательно заряженных частиц на первой стадии будет интенсивно протекать процесс окисления-восстановления до полной компенсации этого заряда, а затем окислению подвергается дополнительное количество металла, чтобы достичь положительного потенциала, необходимого для стабилизации. Таким образом, природа потенциального барьера, обеспечивающего стабильность энергонасыщенной структуры, связана с электростатическим полем самой структуры поверхностных и приповерхностных слоев, имеющих различные заряды.

За счет осаждения газоподобной фазы продуктов электрического взрыва из объема на жидкоподобную частицу и за счет осаждения газоподобной фазы на зародыш (ион) формируется бимодальное распределение частиц по размерам, как это было установлено ранее [80, 85, 86]. При более тщательном рассмотрении – анализе всех частиц, а не отдельных фракций, обнаружено [83], что в продуктах ЭВП присутствуют сферические частицы большего диаметра (20–100 мкм), образование которых связано с так называемыми концевыми эффектами: взрывом концов проводников при более низкой напряженности электрического поля (рис. 1.5).

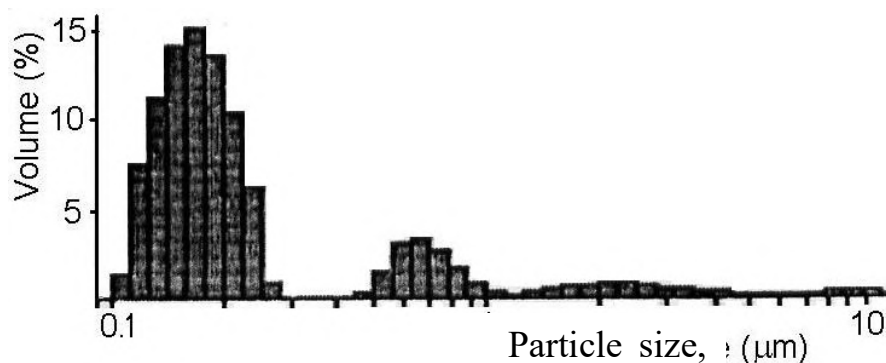


Рис. 1.5. Типичная гистограмма распределения по размерам частиц порошка, полученного электрическим взрывом проводников

Как показал численный эксперимент [80, 81], чем больше энергии введено в проводник, тем позже наступает переохлаждение, меньше плотность пара в момент зародышеобразования и тем больше возникает центров конденсации. Конечный диаметр частиц при этом уменьшается. Наоборот, при повышении внешнего противодавления или с ростом начального диаметра проводника средний диаметр получаемых частиц увеличивается.

1.4.3.4. Стабилизация полученного порошка металла при пассивировании

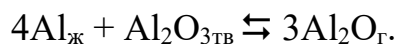
Цель пассивирования порошков алюминия – это создание хорошей защитной пленки на поверхности частиц и сохранение высокого содержания металлического алюминия. Для частиц алюминия диаметром более 1 мкм характерно формирование оксидной пленки толщиной до 40 нм по механизму диффузии окислителя через слой оксида. Если диаметр частиц алюминия не превышает 100 нм, то толщина оксидной пленки при правильном пассивировании составляет от 2 до 10 нм [87]. В этом случае основным окислителем является протон, образующийся при диссоциации молекулы воды, адсорбированной из воздуха. При уменьшении диаметра частиц алюминия до 30 нм становится недостаточно алюминия для формирования защитной оксидной пленки: кластеры алюминия

пассивировать в воздухе невозможно [88]. При уменьшении диаметра частиц алюминия толщина защитной оксидной пленки снижается, за счет чего доля оксида в нанопорошках растет незначительно.

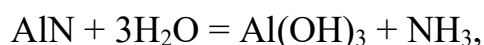
Процесс пассивирования порошков алюминия протекает в условиях, когда невозможен саморазогрев порошка в результате окисления и спекания частиц [89]. Для нанопорошков, площади удельной поверхности которых более $12 \text{ м}^2/\text{г}$, роль поверхности при пассивировании возрастает, поэтому требуется более тщательная подготовка системы. В лабораторных условиях для пассивирования в герметичный бокс добавляли небольшое количество воздуха. Нанопорошки алюминия получали в среде аргона, адсорбировавшегося в процессе разлета продуктов взрыва на поверхности наночастиц в виде «аргоновой шубы», которая замещалась компонентами атмосферы в течение нескольких часов, предохраняя первое время порошок от окисления и спекания.

Известно, что при комнатной температуре в воздухе на поверхности частиц алюминия формируется защитный слой толщиной 2–10 нм, в состав которого входят гидроксиды (байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, бёмит $\gamma\text{-AlOOH}$) [90, 91]. При повышении температуры до 360°C происходит дегидратация гидроксидов и их переход в низкотемпературный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом толщина защитной оболочки увеличивается незначительно за счет диффузии катионов Al^{3+} [92]. Дальнейшее нагревание в воздухе приводит к уменьшению параметра решетки при переходе низкотемпературной γ -фазы в высокотемпературную $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800°C).

В интервале $700\text{--}800^\circ\text{C}$ скорость окисления алюминия возрастает в связи с нарушением целостности защитной оболочки при кристаллизации оксидного слоя с образованием низкотемпературной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Усиление эффекта растрескивания происходит за счет различия коэффициентов термического расширения алюминия и его оксида. При переходе алюминия в жидкое состояние его реакционная способность резко возрастает (эффект Хэдвелла). При 800°C становится заметной реакция металлического алюминия (ядро частицы) с внутренней частью оболочки оксида алюминия [93]:



В результате этого превращения уменьшается толщина оксидной пленки и внутри частицы создается давление газообразного субоксида алюминия Al_2O . При высоких температурах происходит взаимодействие с азотом и образование нитрида и оксинитрида алюминия. Участие азота воздуха в формировании защитной пленки приводит к ее неустойчивости к окислению водой (протонами) после охлаждения и контакта с воздухом:



поэтому после электрического взрыва алюминиевых проводников в азоте и пассивирования он не обнаружен в порошке [94].

Для сохранения порошков алюминия в воздухе необходимо их пассивирование путем медленного окисления или нанесения защитного покрытия [95]. Использование водных сред для нанесения покрытий оказалось неэффективным, приводящим к снижению содержания металлического алюминия до 60 мас. %. Нанесение покрытий из стеариновой, олеиновой и пальмитиновой кислот, фторлона, нитроэфиров, никеля и других веществ на частично пассивированный алюминиевый нанопорошок оказалось также неэффективным, не защищающим от окисления протонами адсорбированной воды. Успешным экспериментом по пассивированию НП алюминия было нанесение защитной пленки стеариновой кислоты из раствора толуола на поверхность наночастиц до их пассивирования [96]. Согласно эксперименту, поверхность алюминия провзаимодействовала с кислотной группой стеариновой кислоты. При этом внешняя поверхность состояла из углеводородной части $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ – стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), в результате чего пассивированные порошки не смачивались водой, а содержание алюминия увеличилось на 2–3 мас. %.

Для формирования на поверхности частиц высокодисперсного порошка оксидной пленки предложено осуществлять термическую обработку порошка в азотно-кислородной среде в присутствии влаги при содержании кислорода 6–8 об. %,

влаги – 0,4–1 об. % и при температуре 350–450 °С с последующим охлаждением [97]. При этом пассивированию подвергают алюминиевый порошок с площадью удельной поверхности ($S_{уд}$) не менее 0,50 м²/г. Термическая обработка происходит в условиях интенсивного перемешивания порошка. После охлаждения порошок подвергают усреднению в смесителе в азотно-кислородной среде с содержанием кислорода не более 8 об. % в течение 2–4 часов. При этом достигается полное пассивирование порошка алюминия с образованием на поверхности частиц оксидной пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с сохранением содержания металлического алюминия в порошке более 90 %.

Недостатком этого способа пассивирования является перемешивание порошка, в процессе которого происходит агломерирование частиц и накопление водорода в порошке за счет использования паров воды в качестве пассивирующего агента. Применение волюмометрического метода определения содержания металлического порошка дает неточные результаты за счет вклада накопленного водорода.

Дальнейшее совершенствование технологии получения микронных порошков [98–100] не позволило решить основных проблем пассивирования: процесс должен происходить в условиях, когда частицы порошка отделены друг от друга и пары воды исключены из процесса.

1.4.3.5. Магнитоплазменные ускорители как способ получения нанодисперсных металлов

Примером получения порошков металлов в процессе преобразования электрической энергии в концентрированный поток энергии в виде динамической плазмы является импульсный (длительность импульса ~ 500 мкс) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Разработанный в ТПУ коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) имеет длину ствола 0,8 м, скорость на его

выходе – 1,2 км/с. Ускоритель характеризуется следующими параметрами: максимальное рабочее напряжение – 115 кВ, максимальный ток – 210 кА, максимальная достигаемая мощность в импульсе – 170 МВт, вводимая энергия – 50 кДж, длительность импульса ~ 500 мкс [101–103].

В настоящее время с помощью КМПУ в сильнонеравновесных термодинамических условиях синтезируют порошки металлов. Например, получен метастабильный оксид $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с высоким выходом продукта [101]. Опубликованы результаты синтеза стехиометрического нитрида углерода C_3N_4 в гиперзвуковой струе углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой в КМПУ и истекающей в атмосферу азота [104]. Кроме ожидаемой фазы кристаллического нитрида углерода (~ 38,9 мас. %) в продуктах присутствовала кристаллическая фаза многослойных нанотрубок (~ 56,7 мас. %), а также примесные фазы W_2C (~ 1,4 мас. %) и нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, образование которых обусловлено эрозией центрального электрода «Z-пинч» ускорителя и его стеклопластикового изолятора [105]. Аналогичным образом был синтезирован кубический нитрид вольфрама $\text{WC}_{0,86}$ с параметром решётки $a_0 = 4,2536 \text{ \AA}$, который относится к сверхтвёрдым материалам. Таким образом, магнетогидродинамические ускорители являются перспективным направлением для получения нанодисперсных металлов.

1.4.4. Запасенная энергия в наночастице и нанопорошке

Нанопорошки металлов содержат запасенную энергию, которая связана с энергией поверхности E_s малых частиц и с энергией неравновесных объемных структур в частицах E_v . При использовании бомбовой калориметрии (калориметр В08А) горение нанопорошка алюминия происходит с сильным разогревом, в результате чего сгорает платиновый тигель, держатель тигля и оплавляются стенки камеры. Также при расчёте энергетического баланса возникает проблема учета несгоревшего алюминия и метастабильного состояния продуктов сгорания. Кроме

того, запасенная энергия составляет не более 10 % от теплоты сгорания алюминия, что снижает точность измерения и требует серьезной статистической обработки.

В процессе нагревания в аргоне (сканирующая калориметрия) нанопорошок окисляется примесями кислорода, азота и воды, содержание которых менее 10^{-6} %, т. е. нанопорошок алюминия при нагревании проявляет свойства газопоглотителя. В зависимости от массы навески, скорости натекания воздуха в ячейку скорость окисления может различаться для одного и того же образца более чем на порядок, что вносит большую относительную погрешность в измерения.

Перспективным методом в оценке запасенной энергии является растворная калориметрия. Наиболее удобными для калориметрии нанопорошка алюминия являются растворы гидроксида натрия, не дающие летучих веществ и твердых продуктов при растворении алюминия. В то же время для каждого образца определенной дисперсности требуется уточнение методики. Экспериментально полученные данные растворной калориметрии показали [106], что в электровзрывном нанопорошке алюминия величина запасенной энергии составляет $2,4 \pm 0,1$ кДж/г, т. е. превышает стандартную теплоту плавления в 6 раз.

Запасенная энергия в отдельной частице связана с её метастабильным состоянием, а в порошке дополнительная запасенная энергия – это энергия поверхности порошка, которая выделяется при его спекании.

В работе [21] предложена модель малой металлической частицы с запасенной энергией, по величине превышающей стандартную для этого металла теплоту плавления, а также обсуждается природа энергетического барьера, необходимого для стабилизации метастабильного состояния, что, как правило, опускается при рассмотрении вопроса о запасании энергии [22, 107, 108]. Важным аспектом модели является анализ и учет реальных физико-химических свойств НП. В работе [21] в качестве основных предпосылок для разработки модели частицы с запасенной энергией, превышающей стандартную для данного вещества теплоту плавления, являлись следующие экспериментальные данные: 1 – повышенная

теплота, выделяющаяся при спекании в вакууме, сгорании в кислороде и растворении в воде (при соответствующих рН) электровзрывных НП [106, 109]; 2 – повышенная устойчивость к окислению при обычных температурах и резкое повышение реакционной способности при переходе через пороговую температуру [110]; 3 – уменьшение толщины оксидно-гидроксидной оболочки на частицах НП с уменьшением диаметра частиц [111]; 4 – разделение в электрическом поле на фракции частиц металлов, полученных с помощью электрического взрыва проводников в благородных газах, до контакта НП с воздухом.

Нанопорошки металлов – это коллоидные системы с твердой дисперсной фазой и газообразной дисперсионной средой. Образование двойного электрического слоя (ДЭС), по Штерну, связано с образованием плотного монослоя (слой Гельмгольца) и диффузного слоя (слой Гуи) противоионов: ДЭС подобен сферическому конденсатору с определенной емкостью [22]. В отличие от химически инертных веществ металлы на поверхности образуют оксидно-гидроксидные пленки, и на частицах металлов (за счет протекания химических процессов) структура ДЭС имеет особенности. Металлы по своей природе являются восстановителями, поэтому, отдавая электроны, они заряжаются положительно. Электрический ток, протекающий при электрохимической реакции – окислении металла кислородом и водой (фарадеевский ток), – создает дополнительный потенциал. Таким образом, общая поляризационная емкость межфазной границы металл–газ (1):

$$C_{полн} = C_{ДЭС} + C_{П}, \quad (1)$$

где $C_{ДЭС}$ – емкость двойного электрического слоя; $C_{П}$ – псевдоемкость, обусловленная протеканием химической реакции.

Установление равновесия между частицей и окружающей газовой средой достигается при равенстве химического потенциала (μ) окислительно-

восстановительных процессов и порожденного этими химическими процессами электрического потенциала. Согласно экспериментам, как уже отмечено, продукты диспергирования металлических проводников с помощью электрического взрыва проводников разделяются по заряду в электрофилтре и не спекаются. Это связано с наличием плотной газовой оболочки вокруг каждой частицы, что исключает контакт поверхностей различных частиц. При ЭВП заряд частиц может формироваться в результате термоэмиссии, ионизации электрическим полем, а стабилизации зарядовых структур способствуют высокие скорости охлаждения продуктов и наличие электромагнитных полей. Заряженные частицы более прочно удерживают дисперсионную среду – аргон – за счет более сильного «диполь – индуцируемый диполь»-взаимодействия по сравнению с нейтральными частицами, аргон на поверхности которых удерживается за счет дисперсионного взаимодействия. При пассивировании медленным напуском воздуха происходит передача (дрейф через оксид) электронов от металла к окислителю или дрейф окислителя – протона H^+ – к поверхности металла. За счет этих процессов у положительно заряженной в условиях ЭВП частицы положительный заряд увеличивается, быстрее достигая необходимого для торможения процесса окисления-восстановления электростатического потенциала, чем для частиц, не имеющих заряда или заряженных отрицательно. В случае отрицательно заряженных частиц на первой стадии будет интенсивно протекать процесс окисления-восстановления до полной компенсации этого заряда, а затем окислению подвергнется дополнительное количество металла, чтобы достичь положительного потенциала, необходимого для стабилизации. Таким образом, природа потенциального барьера, обеспечивающего стабильность энергонасыщенной структуры, связана с электростатическим полем самой структуры с разделенными зарядами.

В работе [112] было изучено более 50 образцов НП меди, полученных в различных условиях ЭВП и отличающихся как дисперсностью, так и величиной запасенной энергии. Выбор начального потенциала и направления поляризации

при исследовании НП обусловлен необходимостью установления влияния электрохимических процессов на первоначальные свойства и структуру частиц в момент замыкания цепи, поэтому в ряде экспериментов проводили запись анодного и катодного процессов на разных образцах одного и того же НП. При наложении потенциала $-1,1$ В и анодном окислении исходного НП в опытах наблюдалось появление дополнительного максимума тока на анодной кривой при $-(0,6 \div 1,0)$ В, причем положение этого максимума мало отличалось для изученного набора НП. Начало катодной развертки, соответствующее потенциалу $+0,8$ В, удовлетворяет требованиям методики инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как при этом процессы восстановления исходных образцов не обнаруживаются. При катодном восстановлении в первом цикле потенциалы восстановления обоих ионов меди, как правило, неразличимы и процессы для НП проявляются в виде одного максимума тока. Для ряда образцов восстановление ионов меди протекает одновременно с восстановлением ионов водорода. При последующих циклах восстановления-окисления смещенный максимум тока фиксируется в области все более положительных потенциалов, и поляризационная кривая НП в итоге практически совпадает с катодной кривой медной проволоочки и электрохимически осажденной меди.

Для большинства НП меди при их хранении на воздухе или в условно герметичной таре электрохимические характеристики изменяются: величины смещений максимумов тока уменьшаются, что указывает на нестабильность изучаемого состояния. В то же время есть НП меди, электрохимические характеристики которых практически неизменны в течение 10 лет. Следует отметить, что такие НП меди в метастабильном состоянии обладают максимальной запасенной энергией [112].

Аналогичные результаты получены и для НП серебра. На катодной кривой в первом цикле также наблюдалось смещение потенциала восстановления: $Ag^+ \rightarrow Ag^0$, на $0,5 \div 0,7$ В и появление дополнительного максимума тока на анодной кривой,

отстоящего на $> 0,9$ В от потенциала процесса $Ag^0 \rightarrow Ag^+$. По данным термических исследований, такой НП также имеет значительную величину запасенной энергии [76].

Полная энергия зарядовой энергонасыщенной структуры сферической частицы определяется как сумма (2):

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4, \quad (2)$$

где $E_1 = CU^2/2$; C – емкость сферического конденсатора; U – напряжение; E_2 – энергия рекомбинации катионов и электронов: $M^+ + e$; E_3 – энергия ионизации анионов: $M^- - e$; E_4 – энергия кристаллизации аморфной фазы: $nM \rightarrow M_n$. Для сферической частицы диаметром 100 нм и толщиной прослойки между зарядовыми слоями ~ 1 нм при диэлектрической проницаемости прослойки $\epsilon = 10^3-10^4$ [113] запасенная энергия E_1 составляет $\sim 10^4$ кДж/моль, а при $\epsilon = 10$ – только $\sim 0,1$ кДж/моль.

Для серебра E_2 процесса $Ag^+ + e$ составляет -731 кДж/моль, E_3 процесса $Ag^- + e$ равна 125 кДж/моль, а E_4 процесса $nAg^0 \rightarrow Ag_n^0$ -285 кДж/моль [114]. Для алюминия $E_2 = -577$, $E_3 = 48$, $E_4 = -329$ кДж/моль [115], и наиболее устойчивым является состояние Al^{3+} , для которого процесс $Al^{3+} + 3e$ сопровождается выделением $-5118,5$ кДж/моль.

Следует отметить, что методики измерения запасенной энергии и теплоты образования (разрушения) зарядовых энергонасыщенных структур недостаточно проработаны, так как не учитывают все каналы релаксации [1, 22, 23, 76].

Оценка энергетики зарядовой структуры возможна и по величине смещения потенциала окисления-восстановления (3), характерного для электровзрывных нанопорошков металлов [112]:

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (3)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F – число Фарадея; ΔE – величина смещения потенциала катодного (анодного) восстановления (окисления).

В то же время:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Возможна приближенная оценка избыточной энтальпии в электровзрывном НП Cu без учета энтропийного фактора (5, 6):

$$\Delta H \approx \Delta G \quad (5)$$

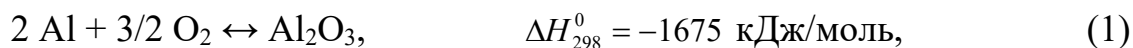
$$\Delta H \approx -nF\Delta E \quad (6)$$

При смещении $\Delta E = 0,6$ В избыточная ΔH составит 57,9 кДж/моль для одноэлектронного процесса. Для такой метастабильной системы ($\Delta S > 0$, $T \geq 10^3$ К) вклад энтропийного члена в запасенную энергию может быть значительным.

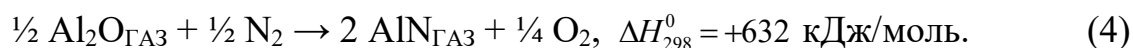
Таким образом, обнаруженные закономерности в электрохимическом поведении электровзрывных НП позволяют сделать предположение о наличии зарядовых структур и об их влиянии на смещение потенциалов восстановления окисленных форм веществ. Наличие дополнительного максимума тока на анодной кривой, по-видимому, также связано с окислением заряженных восстановленных форм вещества в малых частицах. После электрического взрыва медного проводника в качестве продукта стабилизируется нанопорошок с запасённой энергией, в несколько раз превышающей энергию плавления массивной меди.

1.5. Релаксация запасённой энергии в нанодисперсном алюминии и сопровождающие её физико-химические процессы

Электровзрывные нанопорошки металлов являются энергонасыщенными структурами, устойчивыми при нагревании на воздухе до ~ 400 °С. При нагревании выше этой температуры запасенная энергия в нанопорошках начинает релаксировать, увеличивая реакционную способность и химическую активность нанопорошков. Вследствие этого нанопорошки металлов при высоких температурах начинают химически взаимодействовать практически со всеми веществами. Например, при горении нанопорошка алюминия в воздухе продуктами сгорания являются оксиды и нитрид алюминия, причём процессы оксидо- и нитридообразования являются конкурирующими. Энергетику протекающих процессов в работе [87] представили следующим образом (тепловой эффект реакций приведён на 1 моль алюминия):



или



Согласно приведенным уравнениям, наиболее экзотермичной является реакция окисления алюминия (1). При горении (окислении) алюминия выделяется значительное количество тепла, что может приводить к плавлению (660 °С) и испарению (2050 °С) ещё не окислившегося алюминия (5), к восстановлению ранее образовавшегося оксида алюминия (6), а также к образованию нитрида алюминия в газовой фазе и последующей конденсации (7):





Реакция нитридообразования протекает достаточно быстро, и равновесие в реакции (7) сдвинуто в направлении продукта из-за кристаллизации AlN. Порошковый материал, формирующийся в процессе сгорания НП Al в режиме теплового взрыва в воздухе, является прекурсором для последующего производства керамических материалов [87], газопоглотителей [116] и т. п. Горение нанопорошка алюминия в воздухе протекает в режиме теплового взрыва.

Тепловой взрыв – неконтролируемое тепловыделение в системе, сопровождающееся энергосвободением, превышающим теплоотвод. Энергию теплового взрыва нанопорошка алюминия можно использовать в технологиях синтеза сжиганием, СВС и т. п. На основе нанопорошка алюминия и оксидов металлов разработана термитная смесь, тепловой эффект сгорания которой составляет 30 МДж/кг [117]. Кроме того, нанопорошок алюминия использован для генерации водорода [118], так же как и микронные порошки алюминия [119]. Нанопорошки алюминия, в отличие от компактного алюминия и крупных промышленных порошков, взаимодействуют с водой с большой скоростью и степенью превращения 100 %, и именно их применение даёт возможность получать водород с достаточной скоростью при обычных условиях, не используя системы накопления и хранения водорода.

Тепловой взрыв характеризуется высоким градиентом температур, фазовыми переходами и образованием низкотемпературной плазмы. Действие магнитного и электрического полей на процесс горения известно давно [120], но практически не изучено влияние полей на структурообразование продуктов горения нанопорошков в процессе теплового взрыва (п. 1.2.4), в то время как это представляет значительный интерес для специального применения порошков металлов, в частности алюминия.

1.5.1. Последовательность образования кристаллических фаз при горении нанопорошка алюминия

Для определения последовательности образования кристаллических фаз компактированные образцы НП Al помещали в установку для эксперимента (описание установки подробно приведено в работе [121]), инициировали горение и проводили временную запись дифрактограмм, полученных от поверхности горящего образца прессованного нанопорошка алюминия. Концентрированный поток энергии синхротронного излучения был сфокусирован на поверхности образца, приготовленного в виде таблетки. Горение образца происходило при одновременном действии коллимированного и монохроматизированного синхротронного излучения. На рис. 1.6 представлена микрофотография продуктов сгорания прессованного нанопорошка алюминия при увеличении в 500 (рис. 1.6, *а*) и 1000 (рис. 1.6, *б*) раз.

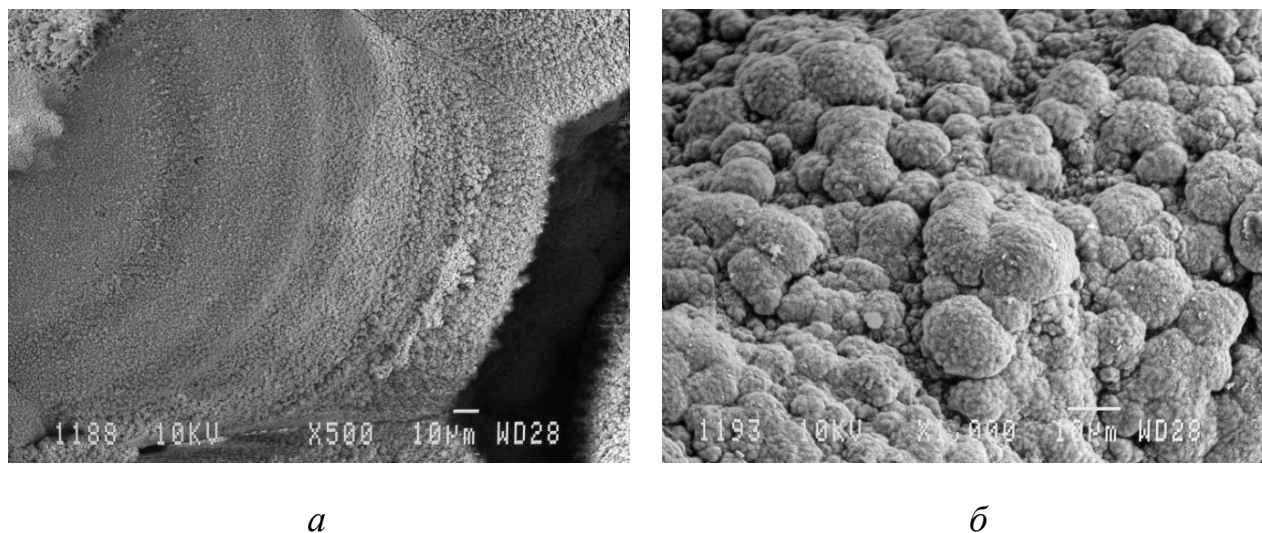


Рис. 1.6. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в виде таблетки (после исследования с помощью синхротронного излучения) при увеличении 500 (*а*) и 1000 (*б*)

На рис. 1.7 отражена временная развертка процесса горения. Рисунок представляет собой совокупность дифрактограмм, полученных от поверхности

одного образца в процессе горения. Дифрактограммы записывали с шагом три кадра в секунду. По оси абсцисс отложен дифракционный угол, а по оси ординат – временная развёртка процесса, где каждой дифрактограмме соответствует своё время съёмки, начиная от момента зажигания [121]. В течение 8 секунд первоначально зафиксированный 100%-й рефлекс алюминия уменьшался до величины, лежащей ниже предела чувствительности детектора. Затем на поверхности алюминия в течение 7 секунд вещества в твердой фазе не регистрировались. После этого практически одновременно с разбросом ± 2 секунды были зафиксированы фазы Al_2O_3 (3 рефлекса), AlN , $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$. Твердая фаза алюминия в продуктах сгорания нанопорошка была зафиксирована спустя 5 и 10 секунд (2 рефлекса). Анализ полученной временной развертки дифрактограмм показывает, что доля фазы AlN в поверхностном слое, в сравнении с фазой Al_2O_3 , существенно меньше. По мере накопления кристаллических фаз Al_2O_3 , AlN , $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ параметр кристаллической решетки (hk) и $(hk(\overline{h+k}l))$ для фаз Al_2O_3 , AlN , $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ не меняется. Таким образом, согласно полученным результатам, первоначально алюминий взаимодействует с кислородом воздуха, что обеспечивает разогрев образца. В интервале от 8 до 15 секунд продукты сгорания находятся предположительно в газовой фазе и с помощью синхротронного излучения не фиксируются.

Одной из возможных причин отсутствия выраженных кристаллических рефлексов является проявление эффекта Дебая–Уоллера: снижение интенсивности дифракционных рефлексов (вследствие увеличения температуры образца), экспоненциально зависящей от среднеквадратичной величины смещения атомов относительно равновесия [122] и меняющейся с течением времени [123].

Формирование кристаллических фаз продуктов сгорания на поверхности образца начинается с 15-й секунды горения, причём наблюдается их неравномерное по времени образование. При измерении интенсивности рефлексов

можно сделать заключение, что основным продуктом сгорания алюминия на поверхности образца является Al_2O_3 .

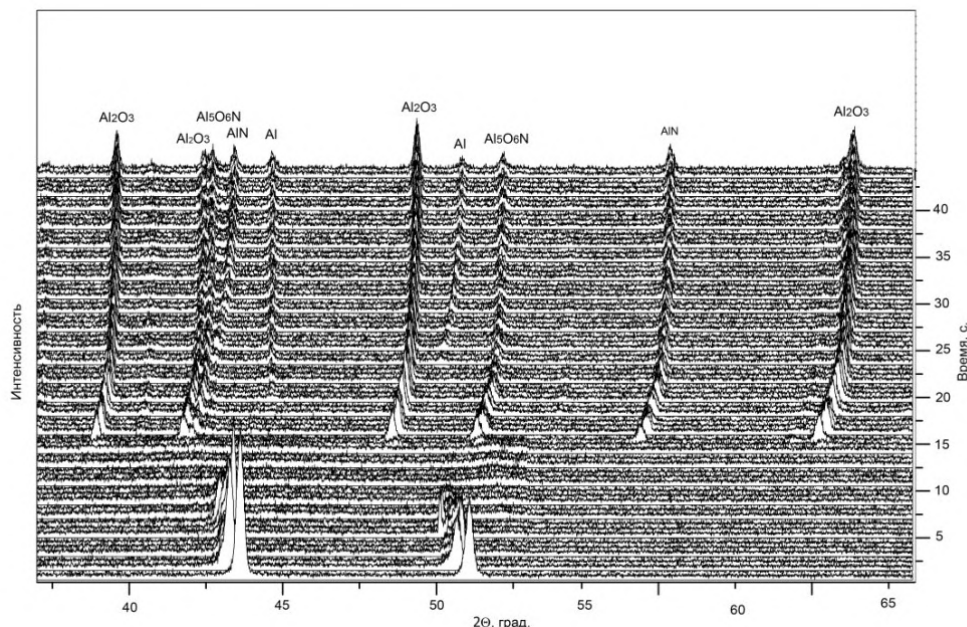


Рис. 1.7. Временная развертка дифрактограмм, полученных от поверхности горящего в воздухе образца нанопорошка алюминия (синхротронное излучение, $\lambda = 0,101$ нм) [124]

Из данных дифрактограммы (рис. 1.7) видно, что на начальном этапе (первая стадия) горения наблюдаются дифракционные максимумы металлического алюминия, что свидетельствует о том, что на первой стадии горения не происходит образования продуктов химических реакций с участием алюминия, а происходит только выгорание абсорбированного водорода. На второй (высокотемпературной) стадии горения происходило, согласно временной дифрактограмме, образование оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксинитрида алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ и лишь затем формирование нитрида алюминия AlN .

В условиях теплового взрыва ($\sim 2000\text{--}2100$ °C) нитрид алюминия образуется в течение второй стадии в газовой фазе за счет эндотермического процесса с последующей кристаллизацией в твердую фазу (экзотермический процесс). Время протекания процесса составляет 1–2 мин. После сгорания исследуемого образца происходит формирование относительно прочного спечённого продукта, по

сравнению с прочностью исходного образца нанопорошка алюминия, который является довольно хрупким, что может свидетельствовать о возможной локальной коалесценции в прессованном образце (рис. 1.6, а, б).

Более детально фазовый состав конечных продуктов сгорания (таблетки) нанопорошка алюминия после измельчения представлен на дифрактограмме (рис. 1.8).

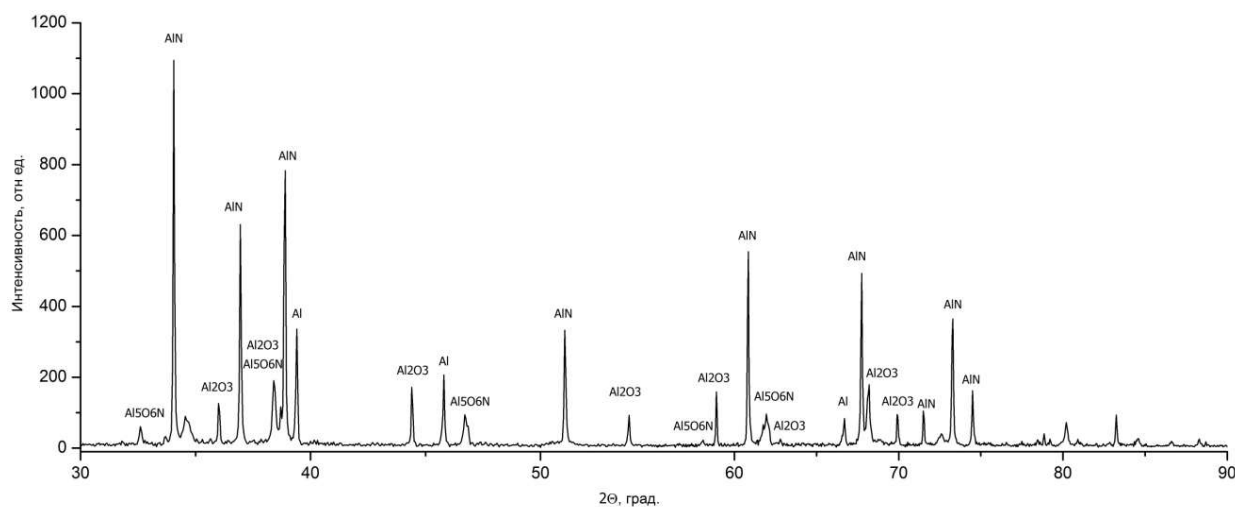


Рис. 1.8. Дифрактограмма конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе, синхротронное излучение $\lambda = 0,101$ нм

Согласно дифрактограмме (рис. 1.8), основным продуктом реакции является кристаллическая фаза нитрида алюминия (AlN), также присутствует некоторое количество несгоревшего алюминия [125]. Другие, менее интенсивные, рефлекссы на дифрактограмме принадлежат кристаллическим фазам оксида γ -Al₂O₃ и оксинитрида алюминия (Al₅O₆N).

Полученные в режиме теплового взрыва продукты анализировали с помощью оже-спектроскопии (ЭСО-5УМ). Согласно полученным оже-спектрам, в состав поверхности входили следующие элементы: алюминий (42 %), азот (38 %), кислород (20 %), что соответствует составу окисленной поверхности нитрида алюминия.

Согласно данным рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (рис. 1.7, 1.8), продукты сгорания имели следующий фазовый состав: на поверхности – Al_2O_3 (80 %), AlN (10 %); в объёме – Al_2O_3 (5 %), AlN (86 %) и кристаллические фазы несгоревшего алюминия, а также $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$. Номера соответствующих карточек в базе PDF4+: № 4-787 (Al), № 1-1307 (Al_2O_3), № 3-1144 (AlN), № 48-686 ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$). Более низкое содержание нитрида алюминия на поверхности связано с его доокислением кислородом при охлаждении.

Вероятно, процесс нитридообразования протекает следующим образом: при горении прессованного образца на первой стадии происходит выгорание абсорбированного и вторичного водорода и окисление поверхности образца. Далее, при переходе процесса горения на вторую стадию (высокотемпературную), на поверхности образца происходит интенсивное сорбирование и окисление алюминия кислородом воздуха. При этом азот воздуха (которого в воздухе примерно 78 об. %) диффундирует внутрь горящего образца (кислород, будучи уже связанным поверхностью горящего образца, внутрь не проникает), и происходит его химическое связывание с металлическим алюминием. Азот воздуха также связывается и на поверхности горящего образца, о чём свидетельствует образование на поверхности фазы оксинитрида, одновременно с началом образования оксидной фазы, но большая часть азота проникает внутрь горящего образца, где в процессе горения развивается более высокая температура, чем на поверхности, – в этих условиях и происходит образование нитрида алюминия. Реакция образования нитрида алюминия протекает в газовой фазе, но разлёта продуктов при горении образца не происходит, следовательно, эта реакция протекает в узкой зоне реакции в течение относительно короткого промежутка времени во фронте высокотемпературной волны горения (вторая стадия горения) [126]. Таким образом, в объёме компактированного нанопорошка алюминия происходит фильтрационное горение [127]. Кроме того, при высоких температурах ($\sim 2000^\circ\text{C}$) азот обладает большей химической активностью, чем кислород.

Согласно данным дифракционных исследований с помощью синхротронного излучения, при сгорании компактированного нанопорошка алюминия доля нитрида алюминия внутри образца составляет ~ 90 % (рис. 1.8) [128], в то время как на поверхности – всего 10 % (рис. 1.7). Низкое содержание нитрида алюминия на поверхности связано с доокислением нитрида алюминия кислородом при охлаждении: содержание нитрида алюминия на поверхности, согласно последней дифрактограмме временной съёмки, составляет также 10 %.

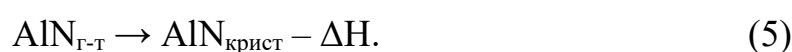
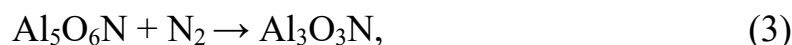
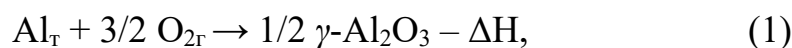
Согласно данным дифракционного исследования с помощью синхротронного излучения (рис. 1.7), образование нитрида алюминия сопровождалось следующими процессами [124]:

1-я стадия: после инициирования горения и нагрева нанопорошка алюминия происходило уменьшение интенсивности дифракционных максимумов металлического алюминия на дифрактограмме – первая стадия процесса двухстадийного горения. При достижении температуры 660 °С происходило плавление алюминия внутри наночастиц порошка алюминия.

2-я стадия: наряду с протеканием химической реакции нитридообразования происходила частичная жидкофазная коалесценция (микрофотография продуктов сгорания компактированного образца приведена на рис. 1.6, б), при этом на дифрактограмме отсутствовали рефлексы металлического алюминия – вторая стадия процесса двухстадийного горения.

3-я стадия: примерно через 15 секунд от начала горения происходило понижение температуры и формирование тугоплавких кристаллических фаз оксида и оксинитрида алюминия ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$); согласно дифрактограмме (рис. 1.7), формирование рефлексов кристаллических фаз нитрида алюминия и не прореагировавшего алюминия происходило примерно через 22 секунды от начала горения, следовательно, механизм образования нитрида алюминия может протекать в виде схемы: $\text{НП Al} + \text{O}_2 (\text{N}_2) \rightarrow \text{Al}_5\text{O}_6\text{N} [\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}] + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$.

Схема формирования нитрида алюминия при горении в воздухе нанопорошка алюминия в системе Al-O-N представлена в виде последовательности реакций:



Реакция (1) отражает наиболее экзотермическую стадию, предшествующую стадиям азотирования. Горение на второй стадии при высокой температуре (≥ 2000 °C) сопровождается реакциями (2)–(4). Реакция (5) отражает конденсацию AlN из газовой фазы (экзотермический процесс).

При высокой температуре и действии постоянного магнитного поля происходит ориентация заряженных и полярных частиц, что способствует формированию протяженных структур, замедлению кристаллизации и большему переохлаждению продуктов горения. По мере охлаждения не происходит переход рентгеноаморфной фазы нитрида алюминия в кристаллическое состояние: запасенная энтальпия кристаллизации возрастает со снижением температуры. В рентгеноаморфном состоянии вещества могут запасать энергию, по величине составляющую до 2/3 от теплоты плавления вещества [107]. Переход из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое, как правило, происходит быстро в виде распространяющейся вдоль образца вещества тепловой волны (уравнение (5), $\text{AlN}_T \rightarrow \text{AlN}_{\text{аморф}} \rightarrow \text{AlN}_{\text{крист}}$). При этом при достаточной скорости распространения волны температура во фронте волны горения может достигать температуры плавления вещества.

Установлено, что в продуктах полного сгорания прессованных образцов НП алюминия основной фазой является нитрид алюминия, остальные кристаллические

фазы присутствуют в виде примесей; первым продуктом сгорания алюминия является γ -оксид алюминия. Одним из возможных объяснений механизма образования нитрида алюминия при горении прессованного нанопорошка алюминия является фильтрационный эффект, приводящий к тому, что поверхность горящего нанопорошка образует полупроницаемую мембрану, связывающую на поверхности кислород воздуха. Вероятно, компактированный образец горит в режиме фильтрационного горения в воздухе. При этом азот воздуха беспрепятственно проникает внутрь образца-таблетки в зону высоких температур и там, непосредственно во фронте высокотемпературной волны горения, вступает в реакцию с нагретым до высоких температур (~ 2000 °C) алюминием. При сгорании компактированного нанопорошка алюминия доля нитрида алюминия на поверхности составляет 10 % (рис. 1.7), а во всем образце – 86 % (рис. 1.8). Процесс формирования нитрида алюминия происходит за счёт высокотемпературного связывания азота воздуха в газовой фазе и последовательного вытеснения кислорода азотом из γ -оксида алюминия. Эти результаты не противоречат ранее предложенному механизму горения нанопорошка алюминия в воздухе [129].

1.5.2. Закономерности изменения морфологии поверхности горящего порошка алюминия и скорости горения

В работе [130] исследовано влияние лазерного излучения на зажигание пиротехнических составов, содержащих перхлорат аммония и нанопорошок алюминия. При этом использовали прессованные образцы перхлората аммония без добавок и с различными добавками. Обычно составы смесей, близкие к стехиометрическому, при достижении определенной температуры быстро сгорают или взрываются [131–133]. В то же время практически не исследовано термическое разложение смесей перхлората аммония с порошками алюминия в свободно насыпанном виде в зависимости от дисперсности порошков.

Для этих смесей было экспериментально установлено, что лазерное излучение в виде электромагнитного импульса (1,06 мкм, 0,71–1,18 мВт/см², 3,5–4,5 мс) инициирует горение смесей перхлората аммония с нанопорошком алюминия. Повышение дисперсности порошка алюминия – переход от микронных порошков к нанопорошкам – снижает энергетический порог зажигания с 1,18 до 0,71 мВт/см².

Высокая температура процесса горения нанопорошка алюминия существенно затрудняет его изучение в режиме реального времени. Поэтому для наблюдения горения непосредственно в процессе горения нанопорошка в воздухе использовался малогабаритный лазерный монитор на основе усилителя яркости на парах бромида меди с полупроводниковым источником накачки. Апертура газоразрядной трубки составляла 1,5 см при длине активной области 40 см. Рабочие длины волн излучения: 510,6 и 578,2 нм. Частота следования импульсов излучения составляла 24 кГц, длительность импульса сверхсветимости – 40 нс, энергия в импульсе сверхсветимости – 2,7 мкДж. Работа подобных лазерных систем на парах бромида меди, их энергетические и оптические характеристики, а также особенности их применения в активных оптических системах с усилением яркости подробно рассмотрены в работах [134–142].

Схема эксперимента по наблюдению горения нанопорошка алюминия в воздухе приведена на рис. 1.9. Усиленное спонтанное излучение усилителя яркости посредством объектива освещает некоторую область объекта наблюдения (размер области зависит от используемого объектива). Отраженный свет, несущий информацию о поверхности фотографируемого объекта, проходит через усилитель яркости и проецируется на матрицу камеры. Нейтральные светофильтры, устанавливаемые на выходе усилителя, отсекают широкополосную засветку, которая значительно (примерно на 6–8 порядков) слабее отраженного от объекта света.

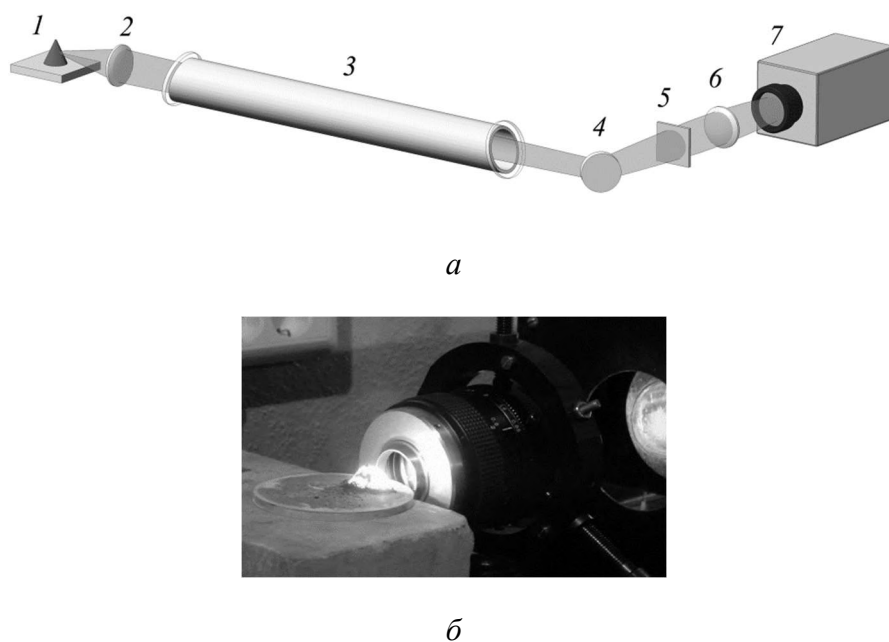


Рис. 1.9. Схема эксперимента (а) и фотография процесса горения (б):

1 – наблюдаемый образец; 2, 6 – объективы; 3 – усилитель яркости; 4 – поворотное зеркало;
5 – нейтральный светофильтр; 6 – камера

Для регистрации быстропротекающих процессов, в частности процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, необходимо, чтобы изображение формировалось одним импульсом излучения усилителя яркости. Таким образом, необходимо, чтобы усилитель яркости и система регистрации работали синхронно, т. е. чтобы была жесткая связь во времени между импульсом сверхизлучения, освещающим объект наблюдения, и экспозицией камеры. Это обеспечивает минимальные искажения и максимальное временное разрешение (при необходимости), соответствующее частоте следования импульсов усилителя яркости. Для обеспечения подобного режима нами использовалась схема лазерного монитора с покадровой регистрацией изображения [134, 143, 144].

Запись изображений осуществлялась с помощью скоростной CMOS-камеры FastCam HiSpec 1 с возможностью внешней синхронизации. Запуск видеозаписи производился от внешнего триггера в момент, когда фронт горения достигал зоны фокусировки излучения. Скорость съемки задавалась путем деления частоты

работы усилителя яркости на 30 и составляла 800 кадров в секунду. Принцип синхронизации показан на рис. 1.10.

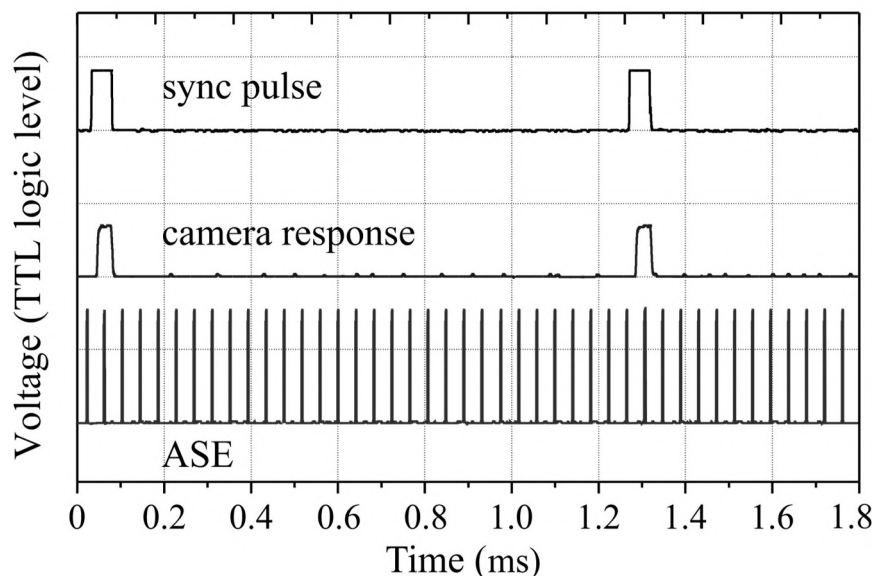


Рис. 1.10. Диаграммы работы лазерного монитора при покадровой регистрации с частотой 800 кадров/с

Образцы нанопорошка размещали на подложке из керамики в виде навески конической или прямоугольной вытянутой формы. Для проведения экспериментов по сжиганию выбрали оптимальную массу навески более 3 г, так как при массе менее 1,5 г процесс горения протекает в одну стадию.

На рис. 1.11 показаны типичные кадры скоростной съемки процесса горения в собственном свете. В экспериментах использовался объектив Navitar DO-5095 (фокусное расстояние 50 мм), смонтированный непосредственно на камере. На кадрах съемки видно, что процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе протекает в две стадии. После зажигания по образцу распространяются тепловые волны с относительно невысокой температурой – порядка 600–800 °С (рис. 1.11, *а*). В этой фазе не происходит окисление алюминия [124], а выгорает абсорбированный и вторичный водород. Затем процесс горения ускоряется, переходит в режим теплового взрыва и сопровождается повышением температуры до 2000–2400 °С (рис. 1.11, *б*) [145].

Интерес представляет изучение скорости протекания первой и второй стадий, и времени задержки между началом первой и началом второй стадии в этом же месте исследуемого образца. Данные параметры горения можно рассчитать по кадрам скоростной съемки по расстоянию, которое прошел фронт горения, и частоте съемки. В процессе обработки полученного видеоряда установлено, что скорости распространения в горизонтальном и вертикальном направлениях существенно отличаются. Измеренная скорость распространения фронта горения на первой стадии составляла 0,77 мм/с в вертикальном направлении и 5,35 мм/с по гребню. Время между первой и второй стадиями горения и скорость распространения фронта горения во второй фазе, используя запись в собственном свете, можно оценить только приблизительно, поскольку сложно определить момент начала второй фазы.



а)

б)

Рис. 1.11. Изображения процесса горения нанопорошка алюминия в собственном свете в разные моменты времени: 2,2 с (а) и 6,9 с (б)

Более точно определить временные параметры процесса горения можно при вычитании фоновой засветки. На рис. 1.12 и 1.13 показаны кадры скоростной съемки, полученные с использованием лазерного монитора в разные моменты процесса горения (объектив «Триплет» с фокусным расстоянием 80 мм). Площадь наблюдения составляла $0,6 \times 0,6$ мм. Экспериментально проведены исследования серии из 11 образцов. Образцы нанопорошка размещали на подложке из керамики

в виде навески прямоугольной вытянутой формы. На рис. 1.12 видно, что первая стадия сопровождалась уменьшением коэффициента отражения. Структура образца менялась незначительно. Для представленных на рис. 1.11 кадров скорость составила 0,35 мм/с, что оказалось минимальным значением для проведенной серии экспериментов. В табл. 1.4 показаны временные параметры процессов, измеренные по видеорядам, полученным с помощью лазерного монитора.

Таблица 1.4

Временные параметры световых и механических процессов, сопровождающих горение навесок нанопорошка алюминия

№ образца	Скорость первой стадии, мм/с	Скорость второй стадии, мм/с	Задержка между началом стадий, с	Примечание
1	—	—	—	сильная деформация образца в течение всего процесса горения
2	0,35 (vertical)	разрыв	6,68	
3	0,79 (vertical)	1,5	2,8	
4	1,7	—	—	регистрировалась только первая стадия
5	—	—	4,861	сильная деформация образца в течение всего процесса горения
6	2,38	1,845	0,36	
7	—	1,956	—	регистрировалась только вторая стадия
8	0,77 (vertical)	—	—	регистрировалась только первая стадия
9	1,87	—	5,8	вторая стадия не зарегистрирована
10	1,75	0,20 (vertical)	6,88	
11	2,5	1,87	0,36	

Результаты измерения показали, что максимальная скорость составила 0,79 мм/с при распространении волны в вертикальном направлении и до 2,5 мм/с при распространении волны под углом $\sim 45^\circ$ к плоскости подложки. По данным наблюдений с помощью лазерного монитора время между началом первой и второй стадий находится в диапазоне от 2,94 до 6,88 с. В одном из экспериментов вторая стадия горения началась с гораздо меньшей задержкой (0,36 с) по отношению к началу первой стадии.

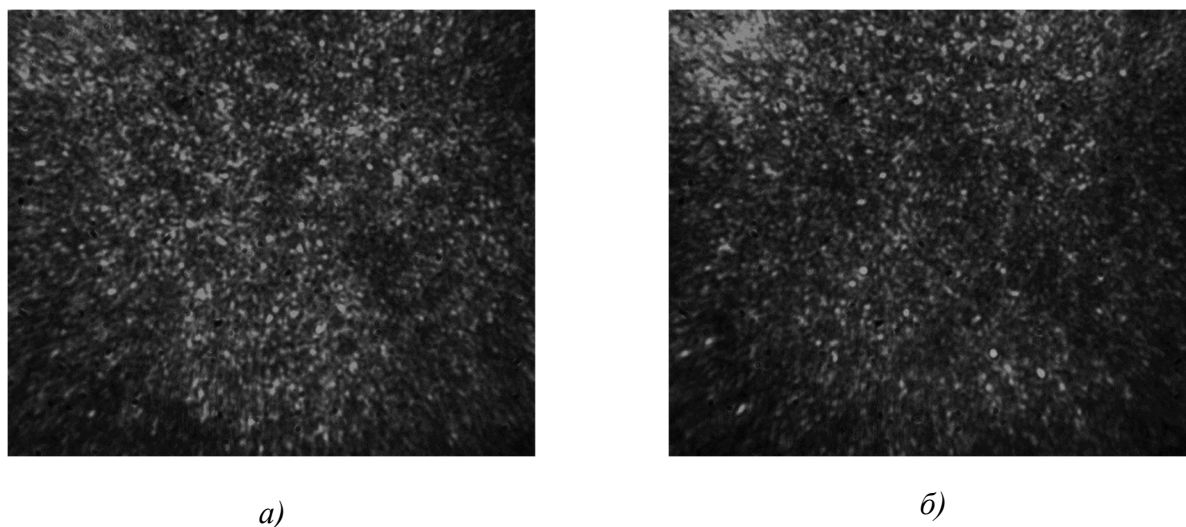


Рис. 1.12. Изображения процесса горения нанопорошка алюминия (первая стадия), полученные с помощью лазерного монитора в разные моменты времени от начала горения:
0 с (*a*) и 1,6 с (*б*)

При формовке образца в виде вытянутого параллелепипеда его стенки немного уплотняются. Это приводит к тому, что вторая стадия процесса горения может иметь два варианта протекания, т. е. волна горения на второй стадии может распространяться как по поверхности образца, так и внутри него. Вторым вариантом наблюдался при приготовлении более уплотненной структуры. В таком случае происходит разрыв поверхности структуры (рис. 1.13) спустя некоторое время после инициации горения внутри образца. На рис. 1.13 показаны кадры процесса горения такого образца.

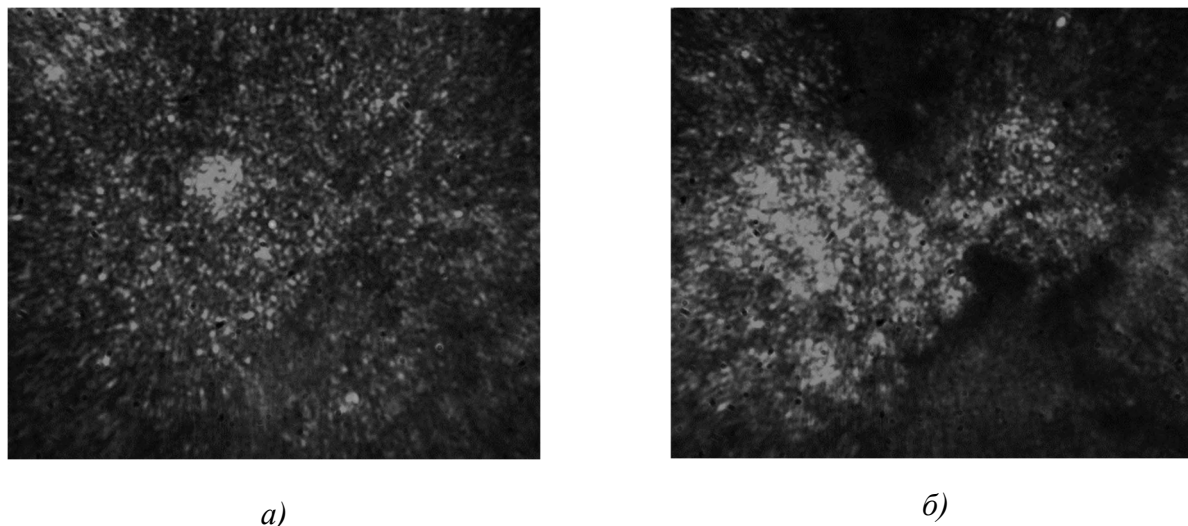


Рис. 1.13. Фотографии морфологии нанопорошка алюминия в процессе теплового взрыва (вторая стадия), полученные с помощью лазерного монитора в разные моменты времени:

8,48 с (а) и 8,88 с (б)

Морфология поверхности начала изменяться спустя 8,28 с после начала первой стадии. Для случая, когда волна распространяется по поверхности образца, скорость ее распространения варьируется от 1,4 до 2,1 мм/с.

Сложность наблюдения процесса горения нанопорошка алюминия в воздухе посредством лазерного монитора заключается в том, что в процессе горения образец может существенно деформироваться. При этом происходит расфокусирование пучка и ухудшение качества изображения. На рис. 1.14, а показан внешний вид образца на 16-й секунде после начала горения, зарегистрированный лазерным монитором с объективом Navitar DO-5095. Как и на рис. 1.13, видно, что коэффициент отражения полученного продукта изменился существенно: можно различить наличие более ярких борозд шириной порядка 30–50 мкм.

На микрофотографии (рис. 1.14, б), полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы Jeol, представлены продукты сгорания нанопорошка алюминия в воздухе, представляющие собой кристаллы-вискеры, предположительно формирующиеся за фронтом сгорания в тепловой волне.

Скопления кристаллов формируют борозды, наблюдаемые с помощью лазерного монитора (рис. 1.14, *а*).

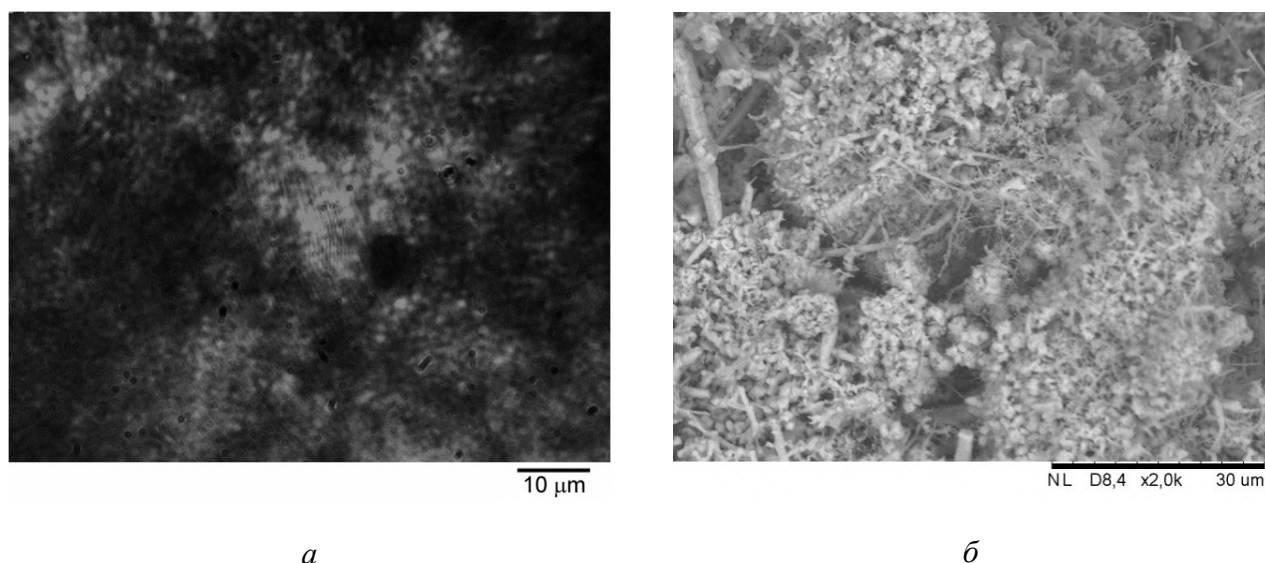


Рис. 1.14. Фотографии продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе:

а) лазерный монитор; б) электронный микроскоп

Для дальнейшего анализа продуктов сгорания их дезагрегировали механически путем перетирания в агатовой ступе, затем просеяли через латунную сетку-сито с размером ячеек 63 мкм. Полученный после просеивания порошок подвергли рентгенофазовому и рентгеноструктурному анализу с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000. Полученные рентгенограммы обработали с помощью программного пакета PowderCell 2.4 и карточек эталонных образцов сравнения базы PDF4+. В табл. 1.5 представлены данные рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.

Согласно полученным результатам, наибольшее искажение кристаллической решётки происходит в нитриде алюминия. Эти результаты, в сочетании с размером области когерентного рассеяния (ОКР), являются подтверждением того, что кристаллы-вискеры в основном являются кристаллами нитрида алюминия.

Визуализация процесса горения с использованием лазерного монитора подтверждает гипотезу, что формирование нитевидных кристаллов нитрида

алюминия происходит в тепловой волне, распространение которой наглядно видно в последовательности кадров скоростной записи.

Таблица 1.5

Фазовый состав по данным рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов

Фаза	Содержание, мас. %	ОКР, нм	Смещение атомов, $\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
AlN	72	119	1,9
Al ₂ O ₃	13	42	1,61
Al	15	96	0,64

На рис. 1.15 приведена временная развертка дифрактограмм с поверхности горящего нанопорошка алюминия, полученная с помощью синхротронного излучения. Согласно дифрактограмме в течение 8 секунд с момента зажигания (первая стадия) в образце присутствует только кристаллическая фаза алюминия. При горении алюминия интенсивность (величина) дифракционных максимумов становится ниже предела чувствительности детектора, что связано с тепловыми колебаниями кристаллической решетки алюминия. Согласно данным, полученным с помощью лазерного монитора (рис. 1.12), принципиального изменения морфологии порошка алюминия в этот момент не происходит.

Затем в течение 7 секунд (в интервале от 8 до 15 секунд от начала горения) дифракционные рефлексы с помощью синхротронного излучения не фиксируются. Согласно данным лазерного мониторинга (рис. 1.13), в этот момент по образцу распространяется волна высокотемпературного горения (вторая стадия). Очевидным преимуществом метода лазерного мониторинга является то, что с его помощью видны изменения морфологии порошка алюминия, а также непосредственно сама тепловая волна горения. Полученные с помощью лазерного мониторинга данные совместно с данными дифракционного анализа подтверждают гипотезу, что процесс окисления и нитридообразования происходит именно в тепловой волне на второй стадии.

Формирование кристаллических фаз продуктов на поверхности образца начинается на 15-й секунде от начала горения, т. е. после прохождения тепловой волны. Согласно данным лазерного мониторинга (рис. 1.13, *a*), в этот момент морфология образца уже отличается от его первоначальной (рис. 1.12, *a*) и морфологии продуктов в волне температурного горения (рис. 1.13). Образование агломерированных продуктов сгорания зарегистрировано на второй стадии. Известно, что это конечный продукт реакции: $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$ [124].

Исходя из наблюдения процесса горения нанопорошка алюминия с помощью различных методик, можно сделать вывод, что временные параметры процесса горения могут существенно отличаться для различных образцов нанопорошка алюминия. Путем визуализации с помощью лазерного монитора был подтвержден вывод о том, что механизм образования нитрида алюминия в воздухе может быть представлен в виде схемы: $\text{НП Al} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Al}_5\text{O}_6\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$.

Формирование AlN происходит последовательно в две стадии, между которыми существует задержка. Процессы, наблюдаемые с помощью лазерного монитора, примерно соответствуют первым 8–14 секундам с момента инициирования горения, наблюдаемым с использованием метода съемки дифрактограмм с высоким временным разрешением. Эти стадии наиболее быстропротекающие и сопровождаются существенной модификацией поверхности образца при незначительном изменении формы образца в целом. Это удобно для наблюдения с использованием лазерного монитора, особенно при применении короткофокусного объектива.

Стадия кристаллизации (10–22 секунды от момента инициирования горения) не только протекает относительно медленно, но и сопровождается значительной деформацией поверхности, что приводит к расфокусировке пучка, формирующего изображение. Соответственно, наблюдение данной стадии при необходимости требует разработки специальной схемы подстройки фокусного расстояния объектива.

Таким образом, при использовании разработанного метода получена дополнительная информация о стадийности образования микроструктуры продуктов сгорания, в том числе о стабилизации нитрида алюминия в воздухе – визуально установлены стадии изменения морфологии продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.

1.5.3. Влияние однородного магнитного поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

На рис. 1.15 представлены микрофотографии продуктов сгорания нанопорошка алюминия на подложке (а) и в тигле (б) в атмосфере воздуха. Основной кристаллической фазой в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в воздухе является нитрид алюминия [146].

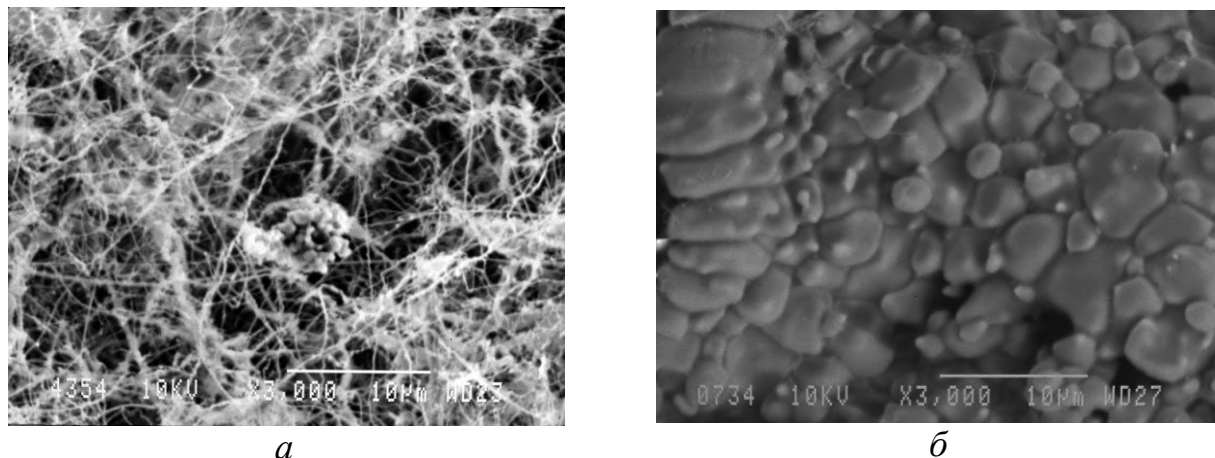


Рис. 1.15. Микрофотография продуктов сгорания НП Al в воздухе: в виде конической навески (а), в алундовом тигле (б)

При горении нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле (0,34 Тл) в открытом алундовом тигле в условиях теплового взрыва в атмосфере воздуха были синтезированы монокристаллы нитрида алюминия гексагонального габитуса (рис. 1.16) [147, 148].

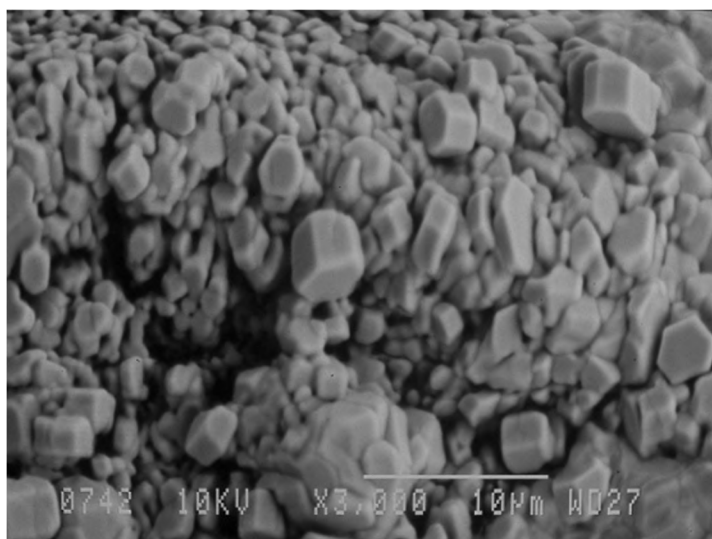


Рис. 1.16. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле в однородного постоянном магнитном поле

Согласно полученным экспериментальным данным, шестигранные монокристаллы были хорошо окристаллизованы и имели характерный размер 2–6 мкм. В то же время на микрофотографии отсутствовали ограненные кристаллы, размер которых составляет менее 1 мкм. Для больших агломератов также не наблюдалось формирование ограненных кристаллов (рис. 1.16), но на микрофотографиях агломератов хорошо различима «мозаичная» структура из шестигранников. Таким образом, агломераты состояли из спеченных шестигранных микрокристаллов.

Наиболее вероятно, что действие магнитного поля связано с упорядочиванием парамагнитных молекул AlN в поле. Кроме того, возможно возникновение силы Лоренца, которая действует на движущиеся при высокой температуре в магнитном поле частицы – молекулы-диполи AlN . Действие силы Лоренца сводится к ориентации диполей в магнитном поле в соответствии с распределением заряда в молекуле. Вследствие этого процесса происходит образование структуры, в которой большая часть молекул (в определенной макроскопической области) ориентирована частями молекулы, несущими одноименный заряд, в одном направлении – между этими частями у соседних молекул начинается кулоновское отталкивание. Таким образом, в данной

макроскопической области образуется упорядоченная (действие магнитного поля на парамагнитные молекулы AlN в ростовой среде), но метастабильная структура (действие силы Кулона между одноименно заряженными частями упорядоченных молекул). Схематически этот процесс изображен на рис. 1.17. Молекулы AlN, равномерно распределенные в объеме горящего НП Al, упорядочиваются (ориентируются) под действием поля, конденсируются на зародыш (показан закрашенным кругом в центре) и при дальнейшем понижении температуры кристаллизуются в виде шестигранных кристаллов нитрида алюминия.

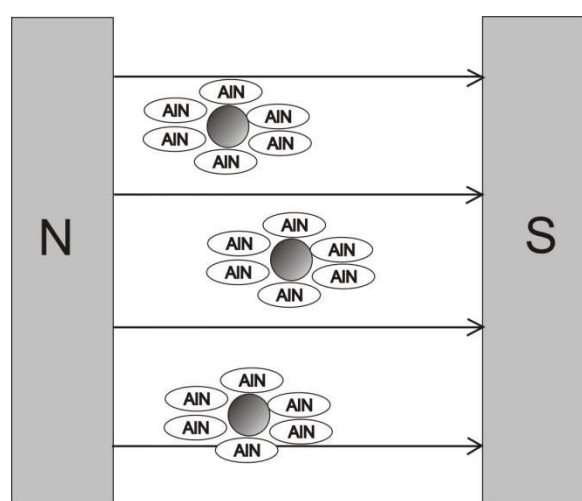


Рис. 1.17. Схема процесса образования монокристалла AlN в магнитном поле в условиях теплового взрыва нанопорошка Al в воздухе

Подобный механизм с привлечением представления о действии силы Лоренца позволяет объяснить однородность распределения молекул, что создает благоприятные условия для одновременного роста всех граней. В результате зародышеобразования и последующей кристаллизации происходит образование ограненных монокристаллов – шестигранников (рис. 1.16).

При сгорании в тигле на дне тигля в условиях ограниченного доступа воздуха образуются спеченные кристаллические структуры, на микрофотографии которых отсутствуют чётко выраженные следы правильного огранения (рис. 1.18).

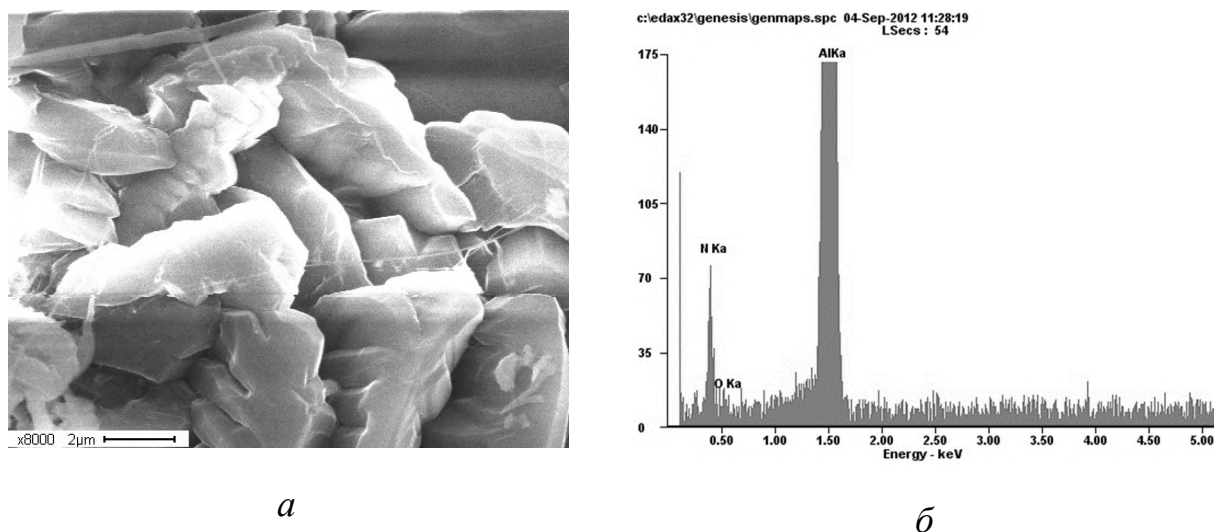


Рис. 1.18. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле при воздействии однородного постоянного магнитного поля (а) и эмиссионный спектр поверхности (б) продуктов сгорания (образцы со дна тигля)

В табл. 1.6 приведены данные элементного микроанализа поверхности образца, представленного на рис. 1.18, *a*.

Таблица 1.6

Результаты микрорентгеноспектрального анализа продуктов сгорания нанопорошка алюминия в магнитном поле (проба из объема образца)

Элемент	Содержание элемента	
	Массовый %	Атомный %
Азот	33,92	49,08
Кислород	2,50	3,16
Алюминий	63,58	47,75

Данные микроанализа свидетельствовали о том, что поверхность кристаллических структур состояла из нитрида алюминия (88 %) с незначительным содержанием несгоревшего алюминия (2 %) и оксида алюминия (10 %).

Эмиссионный спектр распределения элементов по поверхности образца, согласно данным микроанализа, представлен на рис. 1.18, б.

Экспериментально показано, что при действии постоянного магнитного поля при его наложении на процесс релаксации запасённой энергии (горение НП Al в режиме теплового взрыва) выход нитрида алюминия увеличивался в среднем на 9 мас. % и достигал 83 мас. % [149], а при воздействии постоянного электрического поля в продуктах сгорания выход AlN снижался и увеличивалась доля несгоревшего алюминия.

1.5.4. Влияние неоднородного магнитного поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Для проверки влияния неоднородного магнитного поля на процесс кристаллизации продуктов сгорания образцы нанопорошка алюминия сжигали на керамической подложке между двумя плоскими магнитами. В этом случае для создания неоднородного магнитного поля в работе использовали систему из двух постоянных магнитов Fe-Nd-B (0,37 Тл), разделенных воздушным зазором 50 мм. Для придания конструкции механической прочности притягивающиеся магниты были разделены двумя вставками из диэлектрического материала (сухая древесина карельской берёзы).

Первый образец в свободно насыпанном состоянии в виде конусообразной навески размещали между магнитами и инициировали процесс горения. При этом конечные продукты представляли собой многоуровневые ориентированные вис커еры, направленные в различных направлениях, исходящих из нескольких центров (рис. 1.19).

В результате действия конвекционных потоков воздуха, способствующих тепло- и массопереносу в горящем образце, продукты сгорания представляют собой нитевидные структуры.

При сжигании нанопорошка алюминия в алундовом тигле, помещенном в неоднородное магнитное поле, происходило формирование вытянутых ограниченных кристаллов нитрида алюминия (рис. 1.20) [150].

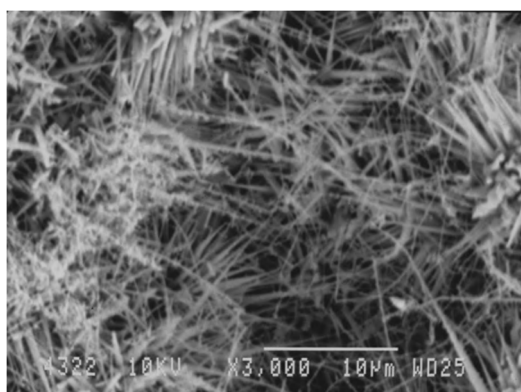


Рис. 1.19. Микрофотография продуктов сгорания свободно насыпанного нанопорошка алюминия при воздействии неоднородного магнитного поля



Рис. 1.20. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле при воздействии неоднородного магнитного поля

Монокристаллы имели изогнутую форму и состояли из нескольких линейных участков [151]. Диаметр этих кристаллов составлял 4 мкм, а длина линейной части кристалла – 16 мкм [150].

1.5.5. Влияние электрического поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

На рис. 1.21 представлена микрофотография образца (общий вид), сожженного в алундовом тигле на расположенной горизонтально пластине, подключенной к электроду с отрицательным электрическим потенциалом. На микрофотографии видна микроструктура продуктов сгорания: поверхность

образована пластинами (видны ступени роста), что свидетельствует о ступенчато-слоистом росте кристаллов при сгорании нанопорошка алюминия в тигле в постоянном электрическом поле (10 кВ/м).

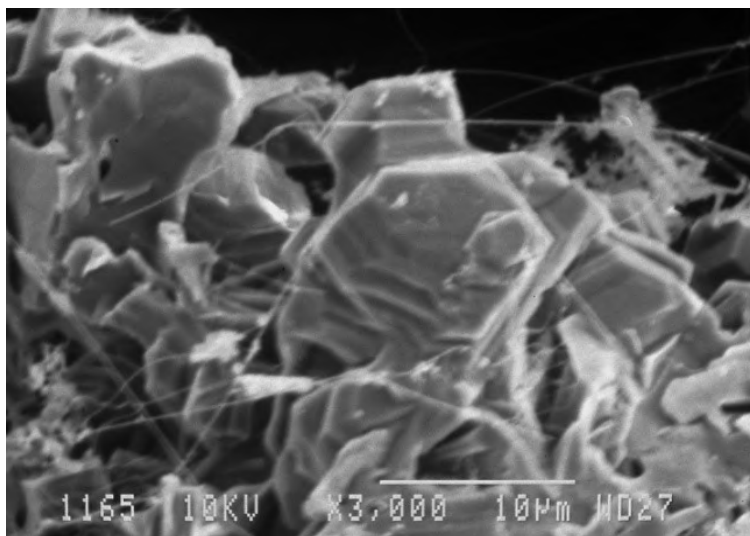


Рис. 1.21. Микрофотография продуктов сгорания НП Al в воздухе в алундовом тигле, установленном на электроде с отрицательным электрическим потенциалом

Таким образом, электрическое поле плоского конденсатора способствует формированию (ограничению) продуктов теплового взрыва нанопорошка алюминия в воздухе.

1.5.6. Микронапряжения в кристаллической решетке продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Для исследования влияния воздействия постоянного магнитного и электрического полей на структуру конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия проводили сжигание образцов в алундовых тиглях. В тигли помещали навеску нанопорошка алюминия (по 3 г) без уплотнения. Один тигель помещали на дюралюминиевой пластине в поле постоянного магнита (индукция поля 0,34 Тл), другой тигель – только на дюралюминиевую пластину, третий тигель помещали в постоянное электрическое поле плоского воздушного конденсатора

(напряженность поля – 10 кВ/м). Горение инициировали с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали, во всех тиглях процесс протекал в режиме свободного доступа воздуха. После сгорания и охлаждения тиглей продукты синтеза дезагрегировали и просеивали через сито с размерами ячеек 63 мкм. Рентгеноструктурные исследования образцов продуктов сгорания проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор излучения Shimadzu CM-3121). Установлено, что основными кристаллическими фазами продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе являются AlN , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ [121].

При сгорании нанопорошка алюминия в тигле происходило формирование неограниченных кристаллитов с размерами до 5–8 мкм (рис. 1.15, *a*).

При сгорании нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле в алуновом тигле происходило формирование монокристаллов нитрида алюминия гексагонального габитуса с хорошим ограничением и характерными размерами 2–4 мкм (рис. 1.16).

Согласно данным микроанализа, поверхность кристаллитов представлена атомами следующих элементов (табл. 1.17).

Таблица 1.7

Элементный микроанализ продуктов сгорания НП Al в тигле в электрическом поле

Элемент	Содержание элемента	
	массовый %	атомный %
Азот	25,87	35,83
Кислород	22,07	26,75
Алюминий	52,06	37,42

Данные элементного микроанализа свидетельствуют о том, что поверхность микрокристаллических структур (рис. 1.21) представляет собой нитрид алюминия

(33 мас. %) со значительным содержанием металлического алюминия (23 мас. %) и оксида алюминия (44 мас. %).

При изменении полярности подаваемого на конденсатор напряжения и при сгорании нанопорошка алюминия в электрическом поле, перпендикулярном направлению восходящих тепловых потоков, морфология продуктов подобна морфологии, описанной выше для образцов, полученных при сгорании в поле, направленном вертикально вверх. Действие электрического поля обуславливается поляризацией (упорядочиванием молекул по направлению поля) не окристаллизовавшегося нитрида алюминия, а также электродиффузией ионов Al^{3+} под действием поля [152].

Анализ данных рентгенофазового анализа продуктов сгорания нанопорошка алюминия показал, что содержание нитрида алюминия максимально при формировании продуктов сгорания в магнитном поле, затем – в электрическом поле. Минимальное содержание нитрида алюминия обнаружено в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в тигле без воздействия полей. Необходимо отметить, что, согласно рентгеноструктурному анализу, структура фазы AlN , сформировавшейся при горении нанопорошка алюминия в тигле в магнитном поле, отличается от структуры этой фазы, сформировавшейся в других условиях: интенсивность дифракционного максимума от плоскости $(10\bar{1}0)$ нитрида алюминия возросла в 1,1 раза (увеличилась на 10 %).

Математический расчет параметров кристаллической структуры продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе без воздействия поля, в магнитном поле и в электрическом поле проводили с использованием программного пакета PowderCell 2.4 и структурных параметров из карточек эталонных образцов сравнения базы PDF4+. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов сгорания НП Al в воздухе

Фаза	Вид воздействия	Параметр решётки, нм		Область когерентного рассеяния ($d_{\text{окр}}$), нм	Смещение атомов относительно положения равновесия, $\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
		Рассчитанный	Эталон		
AlN	Без поля	$a = 0,31126$ $c = 0,49781$	$a = 0,3113$ $c = 0,4981$	119	1,90
	Магнитное поле	$a = 0,31124$ $c = 0,49775$		80	1,95
	Электрическое поле	$a = 0,31082$ $c = 0,49666$		77	0,44
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Без поля	$a = 0,47962$ $c = 1,29177$	$a = 0,4761$ $c = 1,2995$	42	1,61
	Магнитное поле	$a = 0,47587$ $c = 1,29900$		95	0,24
	Электрическое поле	$a = 0,48005$ $c = 1,28934$		70	0,61
Al	Без поля	$a = 0,40490$	$a = 0,4049$	96	0,64
	Магнитное поле	$a = 0,40484$		255	1,02
	Электрическое поле	$a = 0,40438$		81	0,29

Согласно полученным результатам (табл. 1.8), образовавшийся в процессе горения AlN имел расчетные значения параметров решетки, различающиеся с эталоном в 4-м знаке после запятой. Нитрид алюминия характеризовался размерами ОКР примерно 119 нм и смещением атомов относительно положения равновесия $1,9 \cdot 10^{-3}$. Фаза нитрида алюминия, сформированная в магнитном поле,

характеризовалась уменьшением параметра a на 0,01 % и параметра c на 0,05 %. В то же время область когерентного рассеяния уменьшилась на 32 %, и наблюдалось небольшое увеличение смещения атомов относительно положения равновесия. Таким образом, воздействие магнитного поля на формирующуюся фазу AlN привело к увеличению механической напряженности решетки: параметры решетки уменьшились, что подтверждается снижением величины ОКР и увеличением смещения атомов относительно положения равновесия.

Действие электрического поля на фазу AlN неоднозначно: параметры решетки и размеры ОКР снизились незначительно, но смещение атомов относительно положения равновесия уменьшилось существенно (примерно в 3 раза).

Субструктурные характеристики γ -Al₂O₃, сформированного в процессе горения без поля, отличаются от эталона только по параметру c (менее 0,59 %). Этот образец характеризуется областью когерентного рассеяния размерами 42 нм и величиной смещения атомов относительно положения равновесия $1,61 \cdot 10^{-3}$. При формировании фазы γ -Al₂O₃ в магнитном поле параметры его решетки практически сравнимы с эталоном, но в то же время размеры области когерентного рассеяния увеличились более чем в 2 раза, и величина смещения атомов относительно положения равновесия уменьшилась в 6 раз. Следовательно, магнитное поле приводит к стабилизации более устойчивой фазы γ -Al₂O₃, в сравнении с аналогичной фазой, сформированной без воздействия поля.

Действие электрического поля на γ -Al₂O₃ привело к увеличению параметра a на 0,82 %, а по параметру c – к уменьшению на 0,78 %. В то же время область когерентного рассеяния увеличилась примерно в 2 раза, а величина смещения атомов – в 2,5 раза относительно субструктуры γ -Al₂O₃, сформированной без поля.

Кристаллическая фаза не сгоревшего алюминия сформировалась из нанопорошка за счет тепла, выделившегося при горении. Как правило, температура при горении достаточна для спекания нанопорошка алюминия в крупные капли, на

которые также действовали поля. Согласно данным табл. 1.8, кубическая решетка остаточного алюминия по параметру a не изменялась, фаза несгоревшего алюминия характеризуется областью рассеяния 96 нм и смещением атомов относительно положения равновесия $0,64 \cdot 10^{-3}$. Остаточный алюминий в магнитном поле характеризуется уменьшенным параметром решетки (на 0,01 %), размером области когерентного рассеяния 255 нм (в 3 раза больше) и увеличенным в 1,5 раза смещением атомов относительно положения равновесия. Действие электрического поля приводит к более существенному уменьшению параметра решетки, но в то же время область когерентного рассеяния, в сравнении с образцом без поля, уменьшается на 15 %, а смещение атомов относительно положения равновесия – в 2 раза.

Следовательно, действие магнитного поля на алюминий приводит к уменьшению параметра решетки, увеличению размера области когерентного рассеяния и величины смещения атомов относительно положения равновесия, что неоднозначно влияет на стабилизацию фазы алюминия, сформировавшейся в магнитном поле. В то же время электрическое поле уменьшало параметр решетки, но мало влияло на величину области когерентного рассеяния, и уменьшало величину смещения атомов относительно положения равновесия: действие полей на состояние кристаллической решетки алюминия (параметры субструктуры) неоднозначно.

Таким образом, постоянные магнитное и электрическое поля оказывают заметное влияние на микро- и субструктуру основных продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе. Эти поля способствуют кристаллизации продуктов сгорания: в магнитном поле формируются объемные монокристаллы, а в электрическом – плоские кристаллы, образующие друзы.

Более устойчивой структурой является кристаллическая фаза, характеризующаяся максимальным значением размеров области когерентного рассеяния и минимальным смещением атомов относительно положения равновесия

– фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующаяся при сгорании нанопорошка алюминия в электрическом поле.

Механизм действия полей, предложенный в работе [148], связан со стабилизацией аморфных продуктов сгорания, их переохлаждением и кристаллизацией в тепловой волне. Источник тепловой энергии – запасенная энергия метастабильных структур, образующихся при горении нанопорошка алюминия. Анализ субструктурных характеристик продуктов сгорания показал, что наименее искажённой кристаллической структурой обладает $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сформированный в электрическом поле [153].

1.5.7. Роль запасённой энергии при формировании кристаллов AlN при горении нанопорошка алюминия

Анализ литературных источников за несколько последних десятилетий показал, что, согласно классическим и общепринятым представлениям, рост кристаллов, особенно монокристаллов, происходит в условиях, близких к равновесным [154], но экспериментально показано, что монокристаллы формируются в условиях в условиях теплового взрыва [148].

Анализ литературы [20, 35, 154–160] показал, что согласно существующим моделям в неравновесных условиях рост монокристаллов невозможен, в первую очередь из-за высоких скоростей массопереноса и больших градиентов температуры. Равновесная термодинамика и кинетика зарождения и роста монокристаллов не позволяют объяснить формирование монокристаллов в быстропротекающих процессах.

Энергетика процесса образования монокристаллических структур нитрида алюминия, при сгорании в воздухе нанопорошка алюминия, в магнитном поле представлена в виде схемы (рис. 1.22) [161].

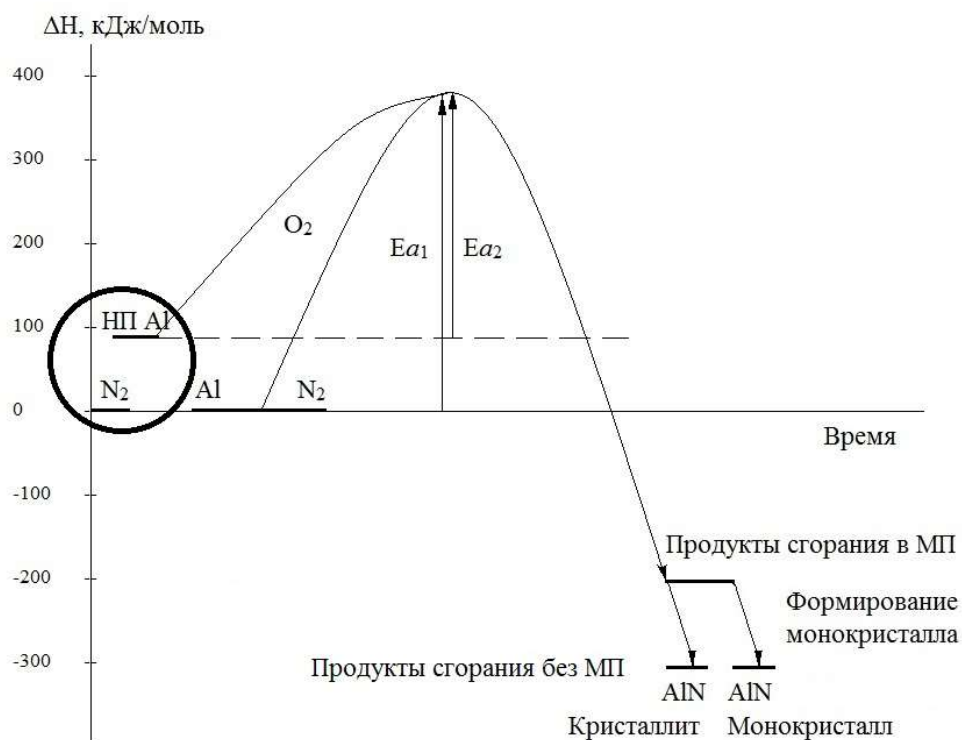


Рис. 1.22. Схема формирования монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва нанопорошка алюминия в воздухе

Таким образом, постоянное магнитное поле способствует упорядочиванию парамагнитных молекул не окристаллизованного нитрида алюминия в переохлажденных в тигле продуктах сгорания нанопорошка алюминия в воздухе; одновременно с этим происходит запасание энергии в еще не окристаллизованных продуктах горения (рис. 1.22). Воздействие магнитного поля на парамагнитные молекулы нитрида алюминия удерживает их от образования кристаллической структуры при снижении температуры. Такое метастабильное состояние позволяет запасти до $2/3$ от энергии кристаллизации [107]. Это также состояние переохлаждения, которое при переходе в кристаллическое состояние сопровождается выделением запасенной энергии в виде тепловой волны, в которой происходит формирование монокристаллов. Это единственная модель, позволяющая объяснить экспериментально установленный факт формирования монокристаллов AlN в процессе охлаждения продуктов горения нанопорошка

алюминия, в то время как известные модели роста монокристаллов не позволяют объяснить этот экспериментальный результат.

1.6. Структурно-методологическая схема диссертационного исследования и обоснование цели диссертации

Ранее было показано [11], что любое изменение свободной энергии вследствие облучения материала излучением различной природы целесообразно рассматривать как увеличение (или уменьшение) запасенной энергии. Необходимо отметить, что при действии излучения из-за существенных изменений в структуре материала (изменение энтальпии, энтропии, температуры, возникающих электрических и механических напряжений), сопутствующих химическим процессам, физико-химические свойства материала могут изменяться. Именно такой подход используется для улучшения свойств материалов, в частности для модифицирования полупроводниковых кристаллов, упрочнения поверхностного слоя и т. д. Действие высокоэнергетических излучений на материалы для их модифицирования имеет существенное фундаментальное ограничение: глубина проникновения излучения в материал зависит от природы материала, вида и энергии излучения. Общей фундаментальной зависимостью является увеличение глубины проникновения (соответственно, глубины модифицирования) от энергии (Дж) и плотности мощности (Вт/см^2) излучения. Вместе с тем увеличение значений этих параметров приводит к разрушению материала. Возникает научно-технологическая задача поиска оптимального соотношения: «интенсивность потока энергии»/«глубина модифицирования материала», чтобы провести необходимое модифицирование на нужную глубину, сохранив при этом целостность материала.

Вместе с тем существует фундаментальная проблема улучшения физико-химических свойств порошков металлов, традиционно решаемая с помощью

химического модифицирования порошков. В то же время порошки металлов являются своего рода «идеальным» объектом для их модифицирования высокоэнергетическими излучениями по ряду причин:

1. Среднеповерхностный диаметр частиц порошков не превышает, а чаще всего меньше глубины проникновения излучения в материал – облучение происходит «на прострел». Причем параметры проникающего («простреливающего») излучения таковы, что энергии и плотности мощности достаточно для модифицирования материала, но недостаточно для тепловой деградации и разрушения материала.

2. Порошковые материалы являются сырьем в ряде технологических процессов: 3D-печати, порошковой металлургии, синтезе керамических материалов. Если пользоваться традиционной схемой модифицирования концентрированными потоками энергии, то необходимо сначала изготовить изделие (подготовить модифицируемую поверхность), а затем облучить его. Причем новыми свойствами будет обладать только поверхность материала изделия на глубину проникновения излучения (фундаментальные причины, ограничивающие глубину модифицирования, указаны в начале этого параграфа). Если в указанных технологических процессах создавать изделие из ранее модифицированного порошка, то улучшенными свойствами будет обладать материал всего изделия, а не только его поверхность.

Всё это является теоретическим обоснованием необходимости разработки научных основ технологии улучшения физико-химических свойств порошков металлов. Для исследования были выбраны порошки алюминия и железа, так как эти элементы являются самыми распространенными как в коре Земли, так и в технологиях. Кроме того, частицы этих порошков имеют принципиальное различие в строении. Частицы алюминия покрыты достаточно однородной пассивирующей оболочкой, состоящей только из оксида одной валентности. Частицы железа покрыты неоднородной пассивирующей оболочкой, содержащей оксиды железа

различной валентности. В некоторых разделах диссертации дополнительно к Al и Fe, для сравнения величин эффектов, проанализировано влияние излучения на закономерности изменения физико-химических свойств и других металлов.

Электрический взрыв проводников (ЭВП) является способом получения нанопорошков металлов, которые выбраны в качестве объекта исследования. Для исследования влияния воздействия высокоэнергетических излучений на физико-химические свойства нанопорошков металлов использовали электромагнитное излучение сверхвысокой частоты (СВЧ), а также электронные пучки (e^-) с энергией 360 кэВ и 4,0 МэВ (разница по энергии в ~ 11 раз). На основании проведенных исследований необходимо установить оптимальные параметры облучения, при которых происходит изменение физико-химических свойств порошков металлов (активирование или пассивирование).

В работе использованы современные физико-химические методы анализа с применением аттестованного оборудования и стандартных методик (дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, электронная микроскопия и др.), что позволяет объективно оценить полученные результаты и сопоставить эффекты, возникающие после модифицирования порошковых материалов высокоэнергетическими воздействиями излучений.

Для реализации цели и решения поставленных задач была разработана структурно-методологическая схема диссертационного исследования (рис. 1.23), согласно которой проводили исследования.



Рис. 1.23. Структурно-методологическая схема диссертационного исследования

Для определения влияния электромагнитного излучения сверхвысокой частоты на физико-химические свойства порошков металлов использованы генераторы СВЧ-излучения, разрабатываемые в научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии Томского политехнического университета на основе магнетронов. Для проведения экспериментов была разработана методика облучения порошкообразных образцов и собран экспериментальный стенд. В работе использовано излучение с частотой 2,8 и 9,4 ГГц.

Определение возможности модифицирования термохимических свойств микро- и наноразмерных порошков металлов электронными пучками исследовали с помощью ускорителей АСТРА-М и ЭЛУ-4 Томского политехнического университета. Для проведения исследований была специально разработана методика облучения порошковых материалов «на прострел».

Подвергнутые действию излучений материалы исследовали с помощью метода дифференциального термического анализа как основного метода, используемого для диагностики запасённой энергии в облучённых материалах [10]. Кроме того, этот метод позволял определять температуру начала окисления порошков, количество сорбированных газообразных примесей – что, в совокупности, позволяет разработать феноменологическую модель процессов, протекающих в порошках вследствие их облучения. Проанализированные в первой главе механизмы запасания энергии (на межфазных границах, в кристаллической структуре твёрдого тела, в виде энтальпии химической реакции) подробно разработаны для металлов в массивном состоянии, монокристаллических структур. Использование основных положений этих известных механизмов позволит разработать феноменологическую модель физико-химических процессов, протекающих в порошках при воздействии высокоэнергетических излучений и после прекращения воздействия.

Разработанные методики облучения и установленные закономерности являются научным основанием для разработки механизмов физико-химических процессов, описывающих структурно-энергетическое состояние облученных порошков металлов и последующее применение результатов диссертационного исследования в научно-технологических приложениях.

Глава 2. Характеристики материалов, использованных в диссертационном исследовании, методики и методы исследования

2.1. Методики определения и характеристики структуры исследуемых дисперсных металлов

Алюминий используется в различных областях техники и промышленности и производится в значительных количествах [162]. Благодаря устойчивости в воздухе и высокой теплоте сгорания (-837 кДж/моль) алюминий в виде порошков и пудр уже более сотни лет используется в качестве добавки во взрывчатые вещества [163], в пиротехнические составы [164] и ракетные топлива [165]. Практически все металлы в дисперсном состоянии становятся неустойчивыми к коррозии [166], в частности, за счет запасенной в них химической энергии.

Вместе с тем в связи с развитием промышленности микронных и субмикронных порошков еще 50 лет назад в европейских странах возникла проблема обеспечения химической устойчивости таких порошков, которая была решена при производстве многокомпонентных порошковых сплавов [167], что обеспечило им передовые позиции в порошковой металлургии и в других отраслях промышленности. В СССР эту проблему пытались решить получением особо чистых металлов и сплавов.

В СССР и РФ имеются работы, направленные на стабилизацию и улучшение горения порошков металлов путем использования добавок редкоземельных элементов [168], но существенного технического эффекта в этом направлении не было достигнуто. С повышением дисперсности порошков содержание в них металла и устойчивость защитной пленки на частицах становятся зависимыми от условий пассивирования

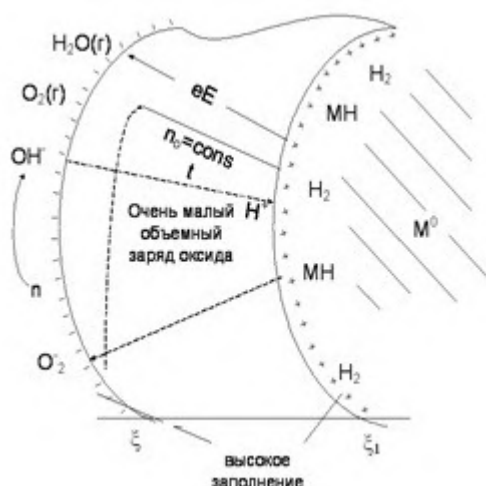


Рис. 2.1. Схема строения двойного электрического слоя на поверхности частицы

Уже при получении нанопорошков происходит формирование энергонасыщенной структуры, представляющей собой двойной электрический слой (рис. 2.1) с положительно заряженным приповерхностным слоем, определяющим устойчивость нанопорошков к окислению. Их особенностью является нахождение части вещества в виде частиц с повышенной активностью, формально сравнимой с активностью металлов, отстоящих в ряду напряжений более чем на 0,6 В в область отрицательных потенциалов [112].

Для исследованных в работе порошков алюминия и железа экспериментально определяли насыпную и пикнометрическую плотность (в керосине) с использованием стандартных методик [169, 170]. Результаты трехкратных измерений насыпной плотности и пикнометрической плотности с использованием двух пикнометров приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Насыпная и пикнометрическая плотности порошков металлов

Порошок	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³
АСД-10	2,98	0,56
АСД-8	2,77	0,55
АСД-6	2,83	0,53
АСД-6М	2,89	0,52
НП Al	2,62	0,18
НП Fe	7,55	0,94
Fe-P10	7,75	3,26

2.1.1. Методика определения содержания примесей в порошках металлов с помощью метода нейтронно-активационного анализа

Основной кристаллической фазой в использованных нанопорошках алюминия является металлический алюминий, среднее содержание Al в образцах составляет 80–95 мас. %. Из результатов расчета средних значений толщины оксидной пленки следует, что с уменьшением диаметра частиц металла её толщина уменьшается. Согласно сертификату качества на используемую в экспериментах партию, в микронных порошках алюминия присутствуют примеси железа, кремния, магния (табл. 2.2), среднеповерхностный диаметр частиц порошков для всех марок не превышает 5 мкм.

Таблица 2.2

Состав примесей в микронных порошках алюминия,
согласно сертификату качества на данную партию

Марка	Массовая доля примесей, мас. %			Площадь удельной поверхности, м ² /г	Массовая доля сорбированной воды, мас. %
	Fe, мас. %	Si, мас. %	Mg, мас. %		
АСД-6 (6М)	0,10	0,07	0,004	0,63	0,03
АСД-8	0,10	0,06	0,003	0,84	0,05
АСД-10	0,11	0,06	0,003	0,94	0,06

С помощью метода нейтронно-активационного анализа [171] был определён полный элементный состав примесей в электровзрывном нанопорошке алюминия и микронных порошках алюминия АСД-6 и АСД-10 для определения количественного содержания в них атомов других металлов.

Анализируемые пробы предварительно сушили при 105 °С до постоянного веса. Образцы исходного НП Al и микронных порошков алюминия перед облучением запаивали в кварцевые ампулы и упаковывали совместно со стандартными образцами известного химического состава в алюминиевые пеналы.

Активирование проводили в потоке тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см²·с «сухого» вертикального канала реактора ИРТ-Т (при Томском политехническом университете) в течение 2 секунд (марганец, калий, кальций, самарий) и 5 часов (другие элементы). Образцы были проанализированы после пятисуточного «охлаждения», необходимого для спада активности изотопа ²⁴Na, создающего значительный комптоновский фон, который повышает пределы обнаружения других изотопов.

Определение концентрации примесных элементов проводили путем измерения удельных активностей аналитических изотопов с использованием гамма-спектрометра на базе многоканального анализатора импульсов и полупроводникового германиевого детектора (Canberra) с разрешением 1,6 кэВ по линии 1332 кэВ ⁶⁰Co. Время измерения составляло от 200 до 900 секунд.

По результатам измерений содержания примесей установлено, что в НП Al содержится 20 различных элементов. Общее содержание примесей и микропримесей не превышает 2 мас. %. Результаты измерений представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Содержание примесей металлов в нанопорошке алюминия

№, п/п	Элемент	Содержание примеси, мкг/г
1	Sm	0,035
2	Mo	0,679
3	Ce	1,020
4	Ca	1070,000

5	U	0,033
6	Cr	7,510
7	Hf	0,254
8	Sb	0,038
9	Ni	0,018
10	Sc	0,134
11	Fe	2090,000
12	Zn	131,500
13	Ta	< 1,000
14	Co	0,237
15	Th	0,097
16	Mn	35,010
17	W	11,500
18	Na	80,200
19	K	16,100
20	Ga	<0,050

В целом содержание примесей в нанопорошке не превышает предельных значений по ГОСТ 4784–97 «Алюминий и сплавы алюминия деформируемые», которому и отвечает алюминиевая проволока, использованная для изготовления НП Al. Согласно ГОСТ содержание железа в алюминии допускается в пределах от 0,15 до 0,40 %. Таким образом, железо является неустранимой технологической примесью, содержащейся в исходной алюминиевой проволоке и переходящей в нанопорошок алюминия, что и подтверждено результатами нейтронно-активационного анализа (табл. 2.3).

Согласно данным нейтронно-активационного анализа, в нанопорошке алюминия также присутствуют примеси и микропримеси металлов и сплавов, из проволоки которых ранее получали нанопорошки в этой установке. В нанопорошке алюминия содержится большое количество цинка, что может быть связано с внесением примесей в технологический процесс (ранее проводившегося электрического взрыва цинковых проводников в данной установке). Кроме того, содержится значительное количество вольфрама, что связано с эрозией электродов в процессе взрыва.

В табл. 2.4 представлены результаты нейтронно-активационного анализа содержания примесей в микронных порошках алюминия АСД-6 и АСД-10.

Таблица 2.4

Результаты нейтронно-активационного анализа порошков алюминия АСД-6 и АСД-10

№, п/п	Элемент	Содержание примеси, мкг/г	
		АСД 6	АСД10
1	Sm	0,049	0,043
2	W	0,182	0,265
3	Mo	0,708	0,617
4	Ce	1,939	1,434
5	U	0,245	0,228
6	Cr	11,622	10,565
7	La	1,717	1,325
8	Hf	0,270	0,173
9	Ga	265,671	236,655
10	Sc	0,095	0,082
11	Fe	1127,193	1061,436
12	Zn	32,477	238,914
13	Co	1,102	0,914
14	Na	114,416	104,801
15	Sb	0,638	0,582

Согласно экспериментальным данным, представленным в табл. 2.4, общее содержание примесей в порошке АСД-6 не превышало 1,6 мас. %, а в порошке АСД-10 – 1,7 мас. %. Таким образом, согласно элементному составу примесей и их

количественному содержанию в порошках алюминия, они не вносят дополнительный тепловой вклад в процессах горения порошков алюминия.

В табл. 2.5 приведены данные по содержанию примесей в электровзрывном нанопорошке железа и микронном порошке железа марки Р-10.

Таблица 2.5

Результаты нейтронно-активационного анализа нано- и микropорошков железа

№, п/п	Элемент	Содержание примеси, мкг/г	
		НП Fe	P10
1	Mo	41,720	1554,456
2	Sb	1,908	958,000
3	As	23,685	23,428
4	Cr	468,498	5864,986
5	Sc	<0,100	0,049
6	Zn	103,035	191,010
7	Co	1,433	118,194
8	Au	0,005	—
9	Ag	1,776	—

Согласно экспериментальным данным, представленным в табл. 2.5, общее содержание примесей в нанопорошке железа не превышало 0,06 мас. %, а в порошке Р-10 – 0,87 мас. %. Основной примесью в порошках железа являлись атомы хрома. Таким образом, согласно элементному составу примесей и их количественному содержанию в порошках железа, они не вносят дополнительный тепловой вклад в процесс окисления порошков железа.

2.1.2. Методика определения микроструктуры отдельных частиц и порошка с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения и растровой электронной микроскопии

Нанопорошки, полученные методом ЭВП, имеют сферическую форму частиц, устойчивы к окислению и спеканию при комнатной температуре, их характеризует высокая диффузионная активность при нагревании, связанная с особыми теплофизическими свойствами НП и с необычным химизмом процессов [5, 172]. Характерной особенностью НП металлов, полученных электрическим взрывом проводников в среде химически инертных газов, является наличие газовой оболочки из газа-среды, адсорбированного на поверхности частиц, которая не даёт возможности контактировать частицам НП металлов между собой и предохраняет их от спекания до контакта с воздухом и затем в течение продолжительного периода времени. При пассивировании порошков медленным напуском воздуха происходит десорбция газа-среды, адсорбция компонентов воздуха и формирование защитной оксидно-гидроксидной оболочки.

По своему строению металлы в дисперсном состоянии являются композитными структурами «металл–оксид», вследствие чего их физико-химические свойства отличаются от свойств неокисленных металлов и оксидов. Вместе с тем на поверхности металлов может образовываться однородная устойчивая оболочка из оксида металла с одной валентностью (например, Al_2O_3 на частицах Al, WO_3 на частицах W и т. д.) или слоистая оболочка из оксидов металла с различной валентностью (например, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO на поверхности частиц Fe, Cu_2O и CuO на поверхности частиц Cu и т. д.). Это, в свою очередь, приводит к тому, что окисление частиц, а также взаимодействие с различными химическими веществами будет происходить по различным механизмам.

На рис. 2.2 представлены результаты электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения наночастиц алюминия и железа (микроскоп Jeol JEM-2200FS).

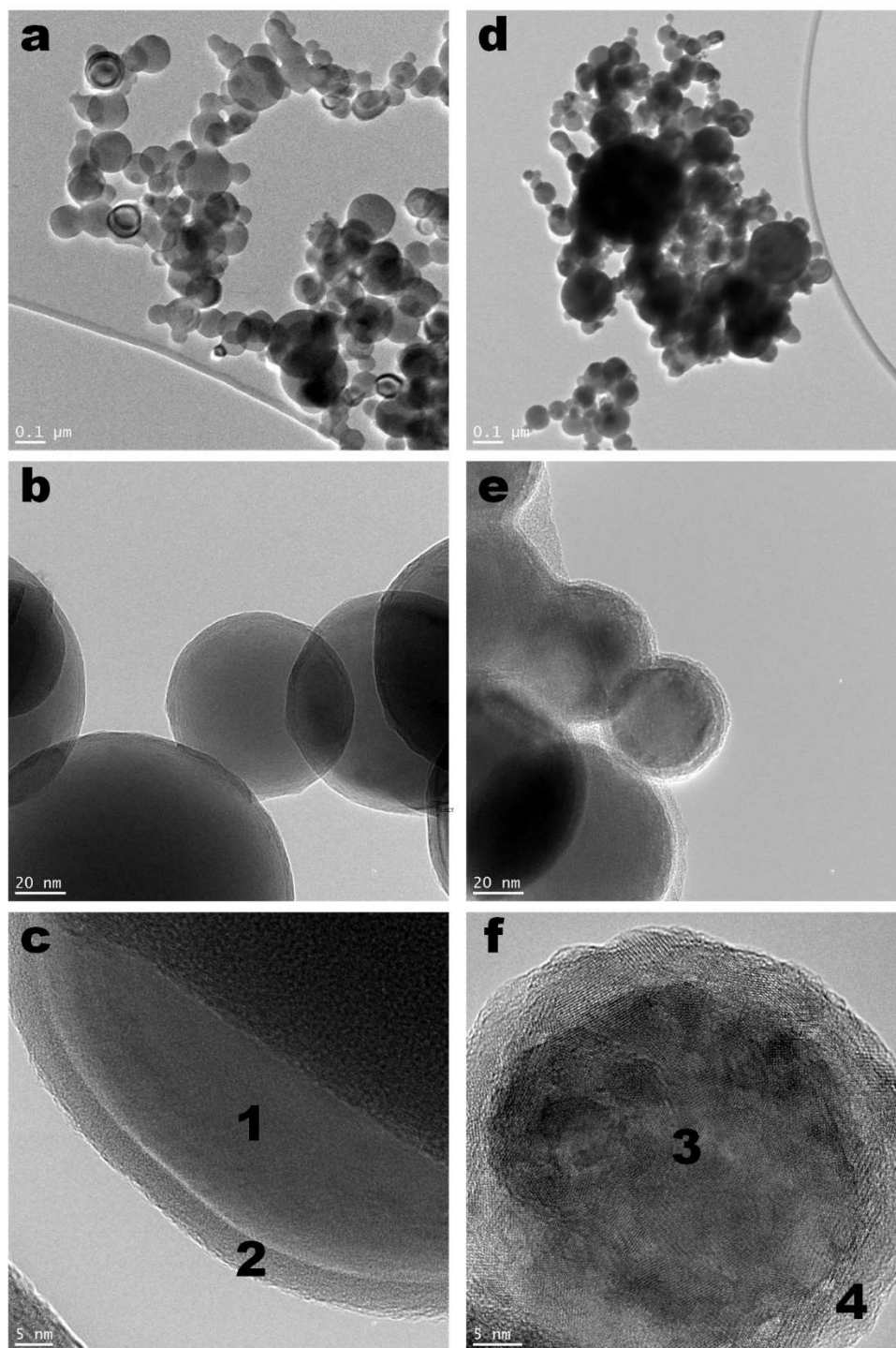


Рис. 2.2. Микрофотографии высокого разрешения: 100 нм (а, d), 20 нм (b, e), 5 нм (с, f) нанопорошков Al и Fe, соответственно; 1, 3 – металлическая составляющая наночастиц Al и Fe, 2, 3 – оксидные оболочки наночастиц Al и Fe

Микрофотографии экспериментально подтверждают композитное строение частиц («металлическая составляющая – защитная оболочка»). Согласно данным микроскопии, наночастица алюминия (рис. 2.2, *с*) представляет собой однородную металлическую составляющую в виде шара 1, покрытого однородной оксидной оболочкой 2. Наночастица железа (рис. 2.2, *ф*) представляет собой металлическую составляющую в виде шара 3 с признаками кластерного строения, покрытого неоднородной слоистой защитной оболочкой 4, что свидетельствует о её формировании из различных оксидов железа.

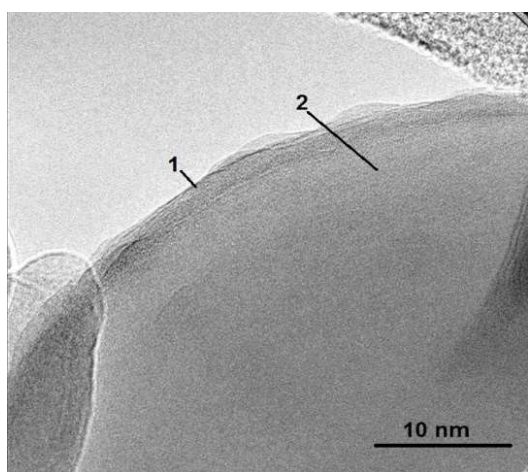


Рис. 2.3. Микрофотография наночастицы Al (1 – защитная оксидно-гидроксидная плёнка, 2 – металлическая составляющая наночастицы)

Расчётным путём, исходя из содержания оксидов и площади удельной поверхности, установлено уменьшение толщины оксидно-гидроксидных плёнок при снижении диаметра наночастиц. Максимальная толщина плёнки для частиц диаметром 0,3–0,5 мкм составляет 7–8 нм, а для частиц диаметром 0,1 мкм – 3–4 нм. Позднее с помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано, что частицы диаметром 80 нм имеют защитную плёнку толщиной 2–3 нм (рис. 2.3, микроскоп JEOL JEM 3010). Такое поведение порошков

связано с особенностями формирования структуры наночастиц в условиях ЭВП и структуры оксидно-гидроксидного слоя при пассивировании.

На рис. 2.4 представлены микрофотография нанопорошка алюминия (*а*), микроскоп Jeol JEM-2200FS, а также количественное распределение наночастиц по размеру (*б*) в среде изопропанола (лазерный анализатор размера частиц Shimadzu SALD-7101).

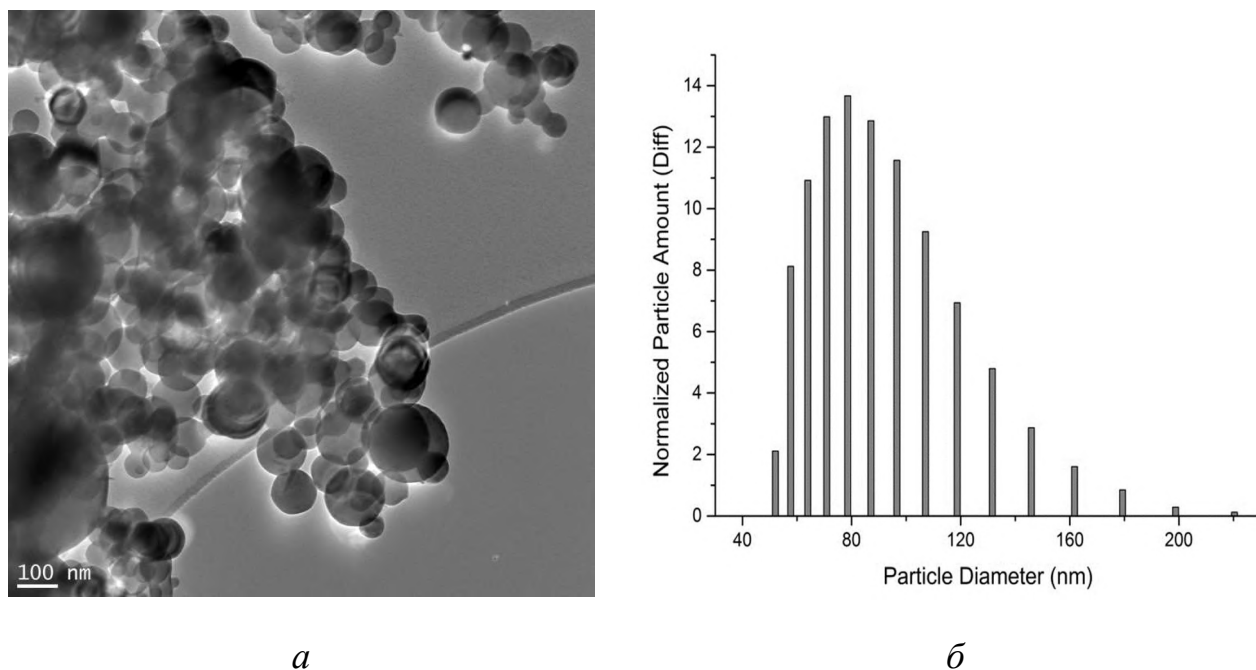


Рис. 2.4. Микрофотография нанопорошка алюминия (*a*) и распределение наночастиц алюминия по диаметру (*б*)

В работе также использованы промышленные микронные порошки алюминия производства ООО «СУАЛ-ПМ» с различным распределением частиц по диаметру (0,5–11,0 мкм) с максимумом: для АСД-6 – 2,5 мкм, АСД-6М – 2,0 мкм, АСД-8 – 1,8 мкм, АСД-10 – 1,5 мкм (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Характеристики дисперсности и состава микронных порошков алюминия

Марка	Δd , мкм	d_N , мкм	$S_{уд}$, м ² /г	d_S , мкм	$w(\text{Al})$, мас. %	h , нм
АСД-6	0,3-11	4,0	0,51	5,0	95	11,9
АСД-6М	0,2-11	3,0	0,63	3,3	94	5,1
АСД-8	0,2-7	1,9	0,84	4,2	94	9,8
АСД-10	0,18-6	1,2	0,94	3,2	95	7,6

В табл. 2.6 использованы следующие обозначения: Δd – интервал диаметра частиц; d_N – среднечисловой диаметр; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности; d_S –

среднеповерхностный диаметр; $w(\text{Al})$ – массовая доля Al; h – расчетная средняя толщина оксидной пленки.

Микронные порошки алюминия АСД-6, АСД-6М, АСД-8 и АСД-10 получают методом распыления расплавленного алюминия [98]. Сразу в процессе получения образовавшиеся частицы пассивируют в газовой среде (азот, кислород, пары воды) для создания защитного оксидно-гидроксидного слоя на поверхности микрочастицы.

Изменение дисперсного состава при переходе от АСД-6 к АСД-10 заключается в сужении распределения частиц по диаметру, уменьшении максимального диаметра частиц микронной фракции в ~ 2 раза и связанного с этим снижением среднечислового диаметра d_N частиц более чем в 3 раза (табл. 2.6). Величины среднеповерхностного диаметра d_S , рассчитанные с использованием площади удельной поверхности порошков, для образцов АСД-6 и АСД-6М близки к среднечисловому диаметру. Для порошков АСД-8 и АСД-10 (рис. 2.5) величины d_S превышают d_N , что свидетельствует о существенном увеличении доли субмикронных частиц в этих образцах. Толщина h оксидной плёнки определяется по формуле:

$$h = \frac{M - m_{\text{Al}} - m^*}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot S}, \quad (1)$$

где M – масса нанопорошка; m_{Al} – масса металлического алюминия; m^* – масса других примесей (при их наличии); $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – плотность оксида алюминия; S – площадь удельной поверхности порошка алюминия.

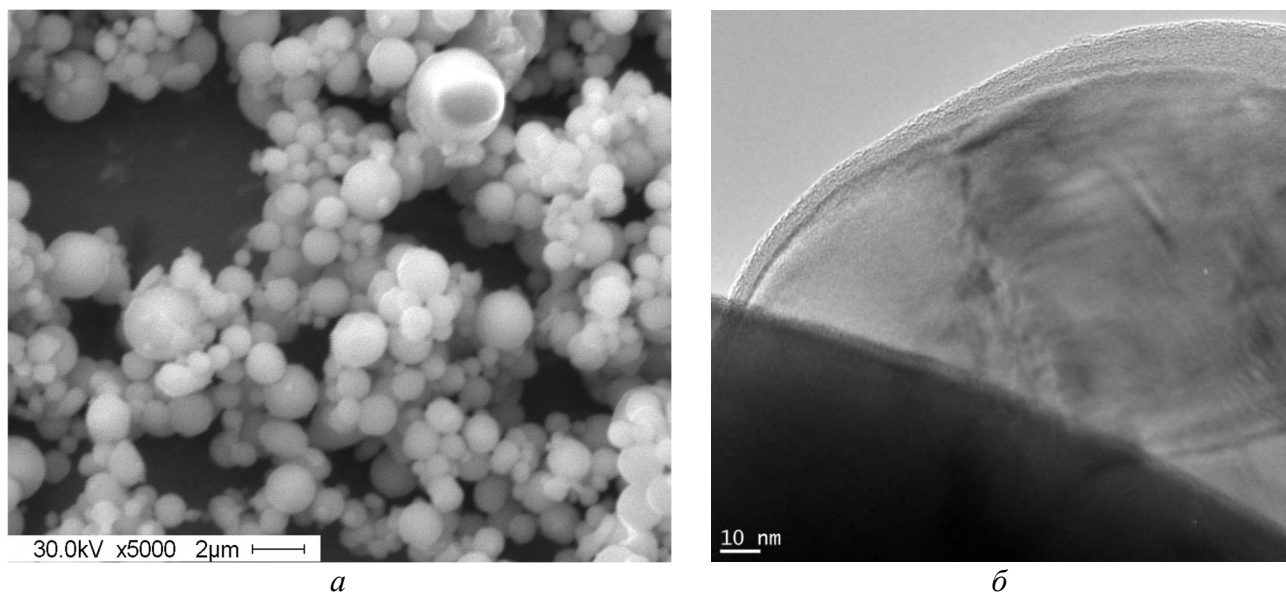


Рис. 2.5. Микрофотография частиц порошка алюминия АСД-10: общий вид (*а*) и отдельная частица с оксидной оболочкой (*б*)

Согласно микрофотографии (рис. 2.5, *а*) частицы порошка не спечены: об этом свидетельствует отсутствие мостиков (перешейков) между отдельными частицами и сильного искажения формы частиц. В то же время изученные порошки сильно агломерированы, но агломераты легко разрушаются при обработке суспензии ультразвуком в полярных жидкостях.

На рис. 2.6 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии нанопорошка железа (общий вид *а* и отдельная частица *б*).

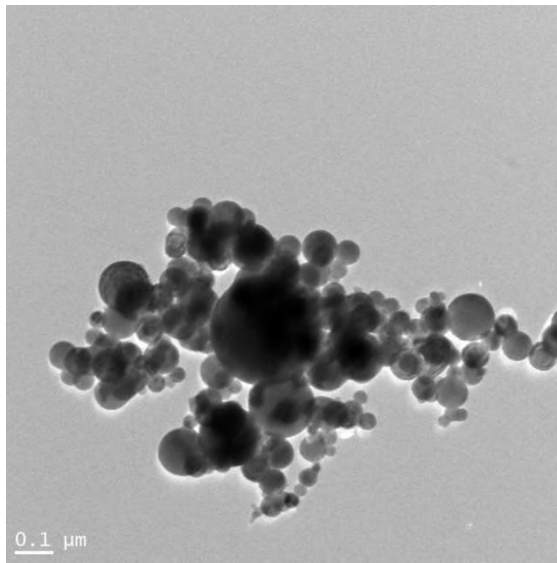
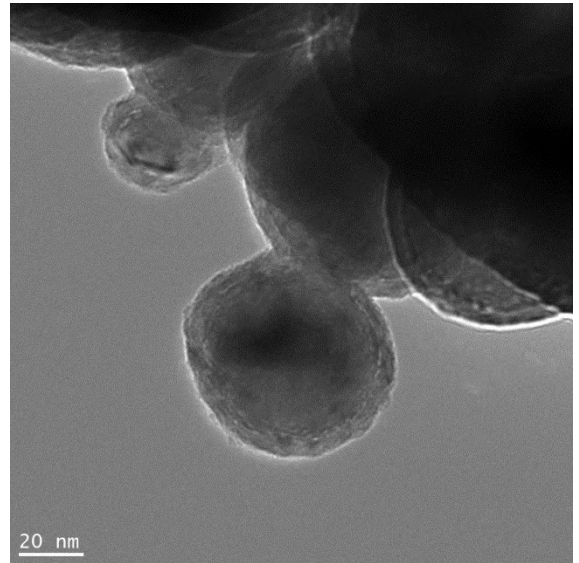
*a**б*

Рис. 2.6. Микрофотография электровзрывного нанопорошка железа: общий вид (*a*) и отдельная частица (*б*)

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, электровзрывной нанопорошок железа представляет собой совокупность сферических частиц с хорошо выраженной равномерно покрывающей оксидной оболочкой. При этом на микрофотографиях хорошо различимо слоистое строение пассивирующей оболочки.

На рис. 2.7 представлены результаты микроскопии микронного порошка железа марки Р-10.

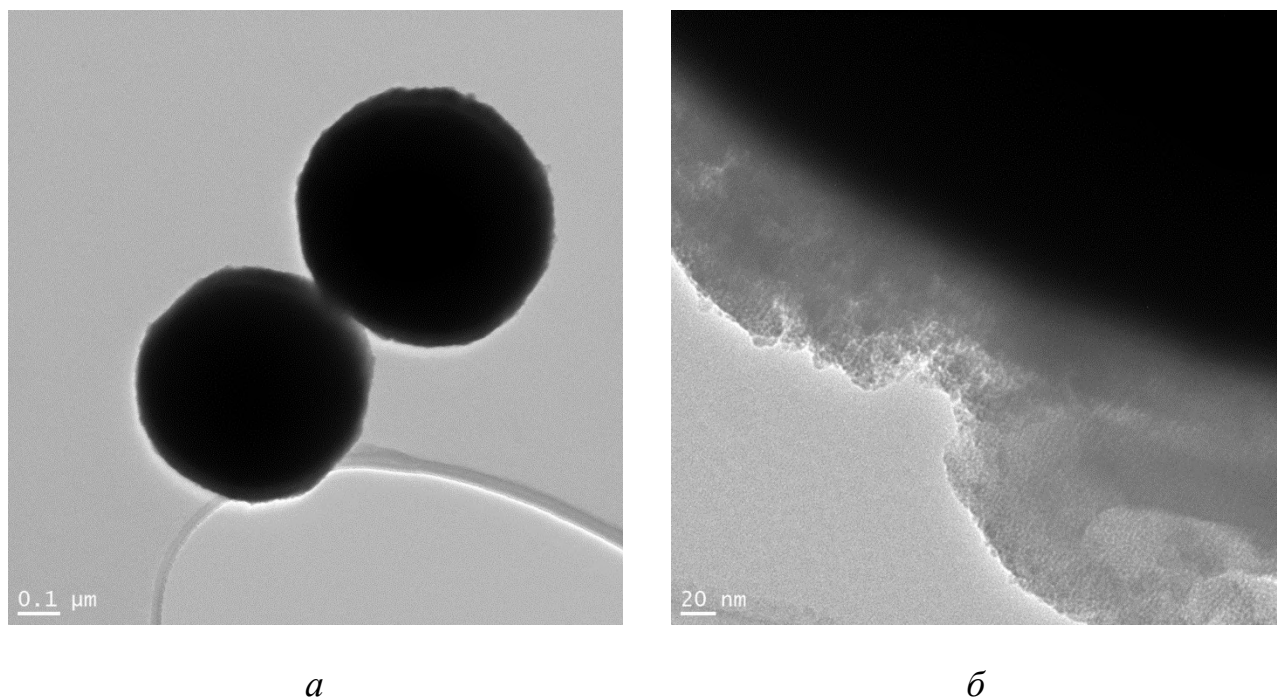


Рис. 2.7. Микрофотография электровзрывного нанопорошка железа: общий вид (*a*) и отдельная частица (*б*)

Согласно данным электронной микроскопии, микронный порошок железа марки Р-10 представляет собой совокупность сферических частиц с неравномерным покрытием слоистой оксидной оболочкой (рис. 2.7, *б*).

2.1.3. Методика определения микронапряжений в частицах порошка металла с помощью рентгеноструктурного анализа

Возникновение механических напряжений в материале является следствием физического воздействия на материал как способ минимизации внешнего воздействия посредством возникновения в твердом теле (или его локальной области) структур с запасенной энергией в виде напряженно-деформированного состояния кристаллической решётки. Таким образом, контроль механических напряжений в твердом теле и оценка объемной плотности энергии напряженно-деформированного состояния позволят диагностировать величину энергии, накопленной кристаллическим материалом в виде механической энергии [173].

Существующие термические методы анализа энергии твердого тела основаны на протекании химических реакций и фазовых переходов (дифференциальный термический анализ) или растворении вещества (растворная калориметрия). Таким образом, эти методы позволяют определить «интегральное» теплосодержание в твердом теле – запасание энергии в виде механических дефектов, энергии поверхности дисперсного материала, различных зарядовых структур в твердом теле и т. п. В качестве практической реализации методики расчета *только* механической энергии, накопленной кристаллической решёткой при деформации, лучше всего подходит метод рентгеноструктурного анализа напряжений. Подобный метод для расчета макронапряжений (напряжений I рода) подробно описан в литературе [174], и используется относительно давно.

В этом методе деформация при действии тангенциальных напряжений рассчитывается по формуле $\varepsilon = -\frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$, где E – модуль упругости (модуль Юнга); μ – коэффициент Пуассона; σ_1 и σ_2 – напряжения во взаимно перпендикулярных направлениях (так называемые «главные напряжения»). Деформация представляет собой относительное изменение межплоскостного расстояния (d) и рассчитывается по формуле $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$.

Тогда для суммы главных напряжений получаем следующее выражение:

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{E}{\mu} \cdot \frac{\Delta d}{d} = -\frac{E}{\mu} \cdot \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0},$$

где d_0 – межплоскостное расстояние для ненапряженного материала; $d_{\perp}$ – среднее межплоскостное расстояние для напряженного материала в направлении, перпендикулярном к поверхности образца.

Для экспериментальной реализации метода необходимо, чтобы направление падающего рентгеновского излучения и отражающие плоскости были расположены так, чтобы угол отражения был максимально близок к 83° – 85° (практически он равен 75° – 85°).

Деформацию в заданном направлении можно рассчитать по формуле $\sigma_\varphi = \frac{E}{1+\mu} \cdot \frac{\Delta d}{d} = \frac{E}{1+\mu} \cdot \frac{d_\psi - d_\perp}{d_\perp}$, где $d_\perp$ измеряется по рентгенограмме, записанной при направлении луча перпендикулярно к поверхности образца (симметричная схема съемок), а d_ψ – при направлении луча под углом ψ к нормали (асимметричная схема съемок).

Более точное значение напряжений I рода получают, проводя записи дифрактограмм при разных углах наклона образца-пластинки ($\psi = 0^\circ; \pm 30^\circ; \pm 45^\circ$). Затем проводят съемку трех рентгенограмм: одной с напряженного образца под постоянным углом ψ к нормали и двух с ненапряженного при наклонах плоскости образца φ и $\varphi + 90^\circ$. Расчет проводят путем экстраполяции данных по соотношению $\cos \theta = ((\sigma(1+\mu) \cdot \sin^2 \psi) \cdot E \cdot \sin \theta_z) + \frac{1}{\sin \theta_z}$, где θ_z определяется для перпендикулярной съемки, θ – для наклонной, а также по формулам: $\sigma_1 = K + L$, $\sigma_2 = K - L$, где $K = \frac{1}{2} \cdot \frac{d_\psi + d_\psi' - 2d_0}{d_0} \cdot \left(\frac{E}{1+\mu} \cdot \sin^2 \psi - 2\nu \right)$, $L = \frac{d_\psi - d_\psi'}{d_0} \cdot \left(\frac{E}{1+\mu} \cdot \sin^2 \psi \right)$, d_ψ – межплоскостное расстояние для углов съемки ψ к нормали и наклона образца φ , d_ψ' – соответственно для ψ и $\varphi + 90^\circ$.

Необходимо отметить, что для порошковых материалов этот метод не применим вследствие изотропности порошкового образца, содержащего большое число хаотически ориентированных в пространстве кристаллитов. Это позволяет получить лишь усредненные значения.

Тем не менее даже для порошкового материала можно произвести расчет микронапряжений в кристаллитах – напряжений II рода [175]. Определение этих параметров позволит рассчитать объемную плотность энергии напряженно-деформированного состояния ω по формуле $\omega = \frac{\sigma \varepsilon}{2}$, размерность объемной

плотности энергии (рассчитанной в единицах системы СИ по этой формуле) $[\omega] = 1 \text{ Дж/м}^3$.

На рис. 2.8 приведена дифрактограмма нанопорошка алюминия, полученная в условиях симметричной съемки (геометрия Брегга–Брентано). С использованием методов рентгеноструктурного анализа были определены величины микродеформаций и остаточных напряжений в образце нанопорошка алюминия.

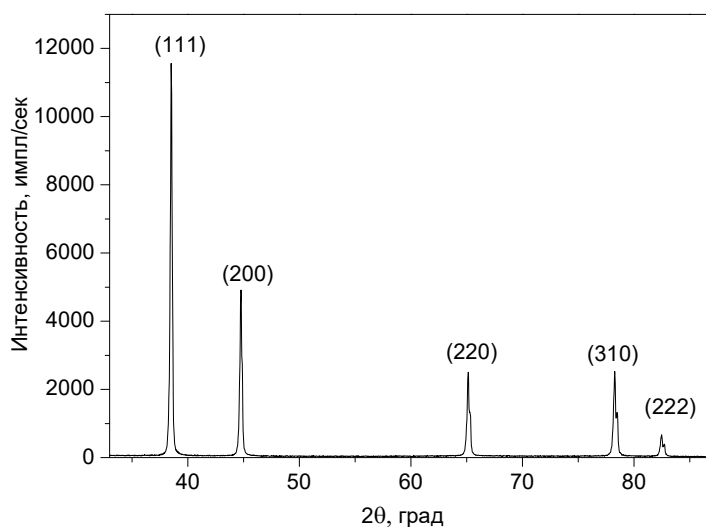


Рис. 2.8. Дифрактограмма нанопорошка алюминия

Для разделения вкладов в физическое уширение рентгеновских рефлексов от областей когерентного рассеяния и микродеформаций использовали метод аппроксимаций [176]. Метод аппроксимаций основан на том, что физическое уширение дифракционной линии обусловлено малыми размерами ОКР и наличием микродеформаций решетки, связанных с напряжениями второго рода. Для рентгенограммы нанопорошка алюминия наименьшая погрешность аппроксимации достигается для функции $(1 + kx^2)^{-1,5}$. Для данной функции физическое уширение $\beta(2\theta)$ линий определяется соотношением

$$\left(\frac{\beta(2\theta) \cos \theta_{hkl}}{\lambda} \right)^{1,5} = \left(\frac{1}{D_{hk}} \right)^{1,5} + \left(4\varepsilon \frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right)^{1,5}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения ($K_{\alpha 1}$); θ_{hkl} – угол дифракции для плоскости (hkl); D_{hkl} – размер области когерентного рассеяния; ε – микродеформации.

Таким образом, разделение вкладов в физическое уширение дифракционных линий производилось посредством построения линейных зависимостей $\left(\frac{\beta(2\theta)\cos\theta}{\lambda}\right)^{1,5} = \varphi(\sin^{1,5}\theta)$ с использованием пар линий (111)_{ГЦК} и (222)_{ГЦК}. Величины микродеформаций ε были определены как тангенс угла наклона прямой, построенной по линейной зависимости. Микронапряжения второго рода были рассчитаны в соответствии с законом Гука:

$$\sigma = \varepsilon \frac{E}{\nu}, \quad (2)$$

где модуль Юнга для алюминия $E = 70$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,34$.

Таким образом, в соответствии с формулами (1) и (2) рассчитанное значение относительной микродеформации составило $\varepsilon = 8,66 \cdot 10^{-4}$, а соответствующая величина микронапряжений второго рода $\sigma = 178$ МПа.

Расчет плотности энергии, запасенной в напряженно-деформированном состоянии, проводили по формуле $\frac{\sigma\varepsilon}{2}$.

Расчет величины энергии дает значение 77,0 кДж/м³. Таким образом, величина запасенной энергии в форме механических напряжений кристаллической решетки в НП Al составляет 769,5 Дж/моль, или $\sim 0,77$ кДж/моль.

2.2. Интегральная оценка структурно-энергетического состояния порошков металлов с помощью метода дифференциального термического анализа

Окисление нанопорошка алюминия в воздухе, при нагревании, протекает в несколько стадий с образованием оксида и нитрида алюминия в конечных продуктах [124, 148]. Окисление нанопорошка алюминия на первой стадии сопровождается слабым экзотермическим эффектом сгорания накопленного при пассивировании водорода в наночастицах. В процессе выгорания водорода происходит накопление γ - Al_2O_3 , который с внутренней поверхности оксидной оболочки взаимодействует с алюминием, образуя газообразный субоксид Al_2O , что приводит к переводу реакции в газовую фазу и росту скорости окисления и тепловыделения. Затем происходит расплавление алюминия внутри наночастиц, что сопровождается эндоэффектом [177]. При нагревании в воздухе эффект действия окислителя связывают с кислородом, который в два раза эффективнее воды и в пять раз эффективнее, чем диоксид углерода [178].

На рис. 2.3 представлена термограмма нанопорошка алюминия, прогретого до температуры 1250 °С. Ниже приведен расчет четырёх параметров химической активности нанопорошка алюминия по данным термического анализа (термограммы, рис. 2.9).

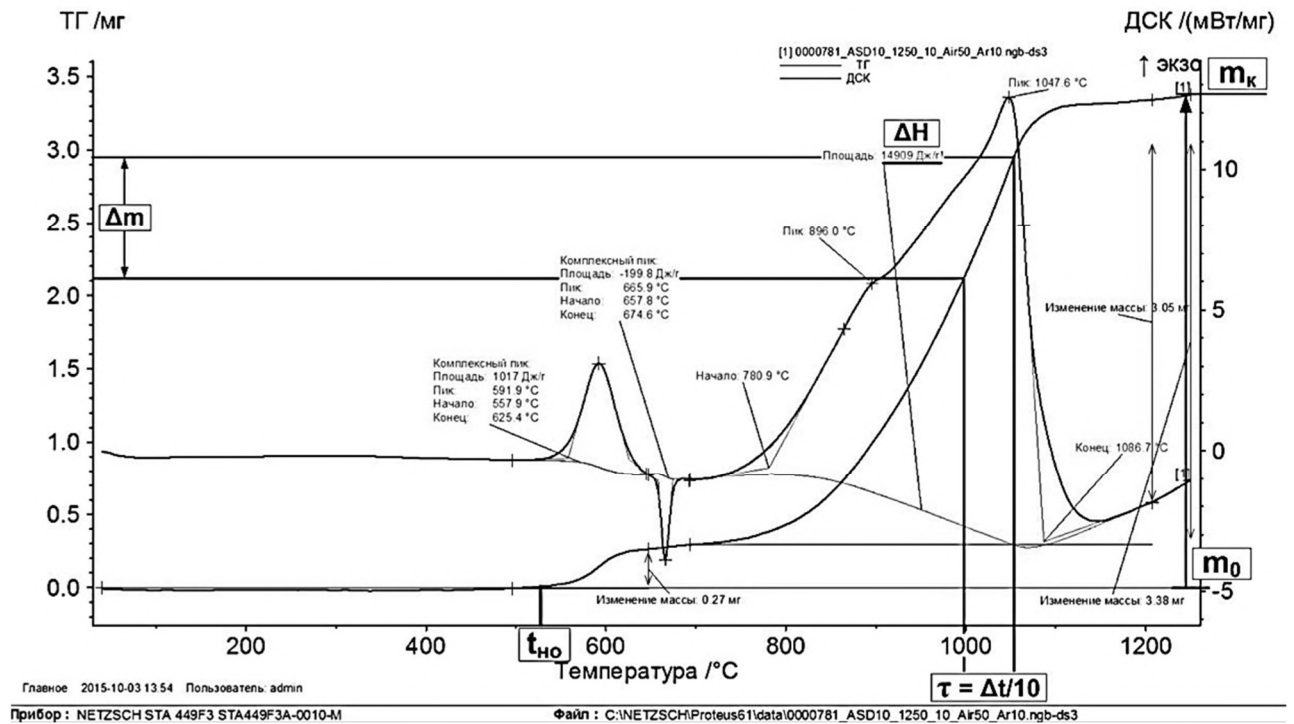


Рис. 2.9. Термограмма нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе

1. Температура начала окисления (рис. 2.9) при нагревании в воздухе ($t_{\text{но}}$) — температура, при которой начинается увеличение веса. Определяется по зависимости веса от температуры (ТГ). Этот параметр отражает термическую устойчивость (температуру зажигания) порошка в воздухе и является численной характеристикой порошка. Температуру начала окисления определяют по точке отклонения зависимости ТГ от базовой линии. Точность определения отклонения массы образца составляет 0,0001 мг.

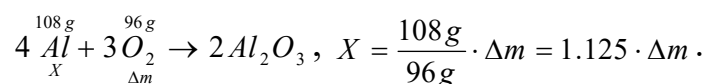
2. Максимальная скорость окисления (V_{max}) характеризует активность порошка по отношению к окислению. Определяется по зависимости веса от температуры нагрева:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t/10} = V_{\text{max}} \text{ [мг/мин]}.$$

Локальная температура в образце порошка при окислении, как правило, превышает температуру нагревателя, за счет чего скорость окисления резко возрастает. Значение скорости $\Delta m/\Delta t$ определяется на линейном участке по

зависимости роста веса (химического связывания кислорода) от температуры нагревателя. Максимальная скорость позволяет сравнивать образцы порошков или фракции одного порошка по способности распространения и скорости выделения теплоты при окислении. При повышении скорости окисления процесс окисления переходит в горение.

3. Степень окисленности порошка (α) – отношение веса окисленного порошка к весу исходной навески (m_0). Измеряется в долях от единицы или в процентах. Рассчитывается по увеличению веса за счет химического связывания кислорода (ТГ зависимость):



$$\text{Содержание алюминия} = \frac{X}{m_0} \cdot 100 \%.$$

4. Удельный тепловой эффект процесса окисления ΔH определяется автоматически по программе термоанализатора и также связан с другими параметрами активности, в частности с возможностью перехода окисления в режим теплового взрыва. В работе величину удельного теплового эффекта окисления определяли с помощью термоанализатора SDT Q600, у которого относительная погрешность измерений составляет $\pm 1,8 \%$.

При последующих исследованиях оказалось, что необходимо эти параметры дополнить еще двумя параметрами для уточнения индивидуальных характеристик порошков.

5. Содержание металла в порошке при его полном окислении при нагревании порошка до 1250°C в воздухе. Металл переходит в соответствующий оксид, и по общему увеличению веса рассчитывают массу исходного металла. По отношению расчетного по ТГ веса металла к исходному весу порошка определяют долю металла.

Используя такую величину, как удельный тепловой эффект (интегральное тепловыделение) при нагревании порошка, рассчитывают величину запасенной в нем энергии. Например, сравнивая тепловыделение при нагревании исходного нанопорошка и тепловыделение при нагревании нанопорошка после определенных воздействий. Кроме того, оценивая величину тепловыделения по реакции взаимодействия алюминия с кислородом с использованием стандартной величины энтальпии, можно её вычесть из значения теплового эффекта, полученного в процессе термического анализа. Эта разность и будет показывать, сколько содержится в порошке избыточной (относительной стандартной теплоты окисления) энергии [179].

Параметры активности при исследовании порошков измеряли в стандартных условиях: скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}/\text{мин}$, навеска порошка алюминия $5,0 \pm 0,5\text{ мг}$, атмосфера – воздух.

Физико-химические свойства нанопорошков металлов характеризуют, используя четыре параметра активности [113] (эти параметры включены в реестр Гостехнадзора РФ, свидетельства №№ 1081/2, 1080/2, 1079/2, 1078/2). Все параметры активности получают после обработки данных термического анализа.

Под активностью порошков традиционно понимается содержание фазы металла в порошке, что не вызывает проблем в случае грубодисперсных порошков, где содержание металла близко к 100 %. В нанодисперсных порошках доля металла может не превышать 80–90 %. Повышение активности грубодисперсных порошков возможно путем сплавления их с редкоземельными металлами, легированием поверхности частиц тугоплавкими металлами [87], введением в порошки катализаторов окисления [180]. С увеличением дисперсности порошков в них, как правило, снижается содержание металла, но увеличивается скорость окисления. Дополнительной характеристикой порошков является площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) исследуемых образцов. Её обычно определяют с помощью метода БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием

низкотемпературной адсорбции азота). Содержание алюминия определяли волюмометрическим методом – по объему водорода, выделившегося при взаимодействии нанопорошка алюминия с 5%-м раствором NaOH.

Параметры активности использованного в работе нанопорошка алюминия (марка «Alex»):

$$T_H = 420\text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$\nu_{OK} = 0,19\text{ мг/с};$$

$$\alpha = 33,7\text{ \% при нагреве до } 800\text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$\Delta H/\Delta m = 4,2\text{ кДж/г}.$$

Высокая температура начала окисления позволяет судить о том, что при нормальных условиях и комнатной температуре нанопорошок алюминия не пирофорен, следовательно, при пробоподготовке с ним можно работать без специальных мер, требующихся по технике безопасности при работе с легковоспламеняющимися веществами.

Параметры химической активности микронных порошков алюминия приведены в табл. 2.7 (приложение 1, рис. 1, а–г).

Таблица 2.7

Параметры химической активности микронных порошков алюминия

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Температура начала окисления, °С	Максимальная скорость окисления, мг/мин	Степень окисленности, %		Удельный тепловой эффект окисления, Дж/моль
				До 660 °С	До 1000 °С	
АСД-6	0,51	552	0,11	3,7	31,2	7538
АСД-6М	0,63	536	0,15	7,3	42,2	13213
АСД-8	0,84	525	0,17	8,6	56,5	21227
АСД-10	0,94	515	0,15	7,5	51,7	21837

Согласно проведенным измерениям, площадь удельной поверхности от образца АСД-6 к образцу АСД-10 максимально возростала в два раза. Наличие субмикронной фракции определяло температуру начала окисления: ее максимальное содержание характерно для образца АСД-10 (табл. 2.7). Максимальной скоростью окисления характеризовался образец АСД-8, для которого степень окисленности на первой и второй стадиях максимальна – 8,6 и 56,5 % соответственно. Величина удельного теплового эффекта коррелирует с площадью удельной поверхности порошков, что также наблюдается для нанопорошков алюминия.

2.3. Методики облучения порошков металлов ионизирующими излучениями различного вида

Согласно литературным данным, которые проанализированы в главе 1 настоящей диссертации, высокоэнергетическое электромагнитное излучение широко применяется в различных технологических и исследовательских процессах: фотолитографии, рентгеновских и синхротронных исследованиях и т. д. Практический интерес представляет изучение последствий влияния такого излучения на физико-химические свойства порошков металлов.

2.3.1. Короткоимпульсное СВЧ-излучение

Для исследования влияния СВЧ-излучения [181] на устойчивость НП Al был разработан экспериментальный стенд (рис. 2.10), включающий в себя источник СВЧ-излучения на базе магнетронного генератора трехсантиметрового диапазона длин волн (1), безэховую камеру (6), антенно-фидерную систему, состоящую из ферритового вентили (2), направленного ответвителя (3), волноводного тракта (5),

рупорной антенны (7). Облучаемый порошок (8) размещали в виде тонкого слоя (толщиной 2 мм) на диэлектрической подложке из оксида алюминия (9), являющегося «оптически прозрачным» для СВЧ-излучения на этих частотах [182]. Для контроля и измерения параметров импульсов излучения использован осциллограф DS 091204 А (4). Безэховая камера имела коэффициент поглощения электромагнитного излучения 26–27 дБ. В рабочей зоне камеры на расстоянии до 0,5 м от излучающей антенны располагался объект исследования. В качестве антенны использовался волноводный рупор трехсантиметрового диапазона длин волн.

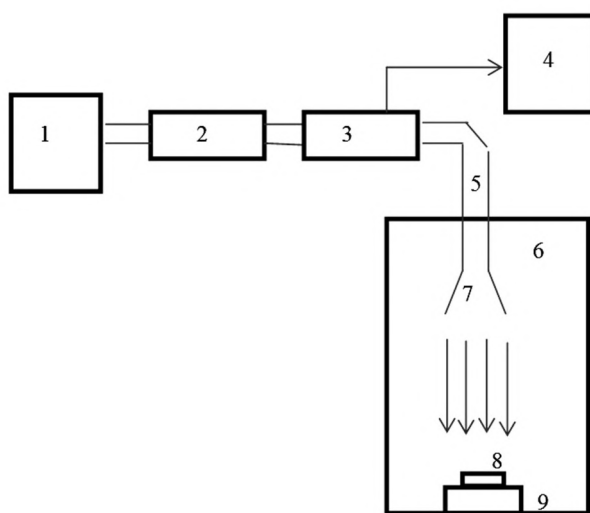


Рис. 2.10. Схема экспериментального стенда для изучения действия КПЭ СВЧ-излучения на нанопорошок алюминия

В эксперименте проводили измерения плотности потока мощности на объекте с помощью измерителя ПО-01. Длительность и частоту повторения импульсов измеряли с помощью осциллографа. Обеспечивались следующие параметры излучения в области размещения образца: поток с плотностью мощности 80 Вт/см^2 , длительность импульса – 3 мкс, частота следования импульсов – 400 Гц, несущая частота излучения – 9,4 ГГц.

2.3.2. Поток ускоренных электронов

В эксперименте для облучения нанопорошка алюминия (с целью определения величины запасаемой в нем после облучения энергии) использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ [183, 184], который генерировали с использованием импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, разработанного в Томском политехническом университете [185–187].

На рис. 2.11 представлена схема проведения эксперимента по облучению нанопорошка алюминия.

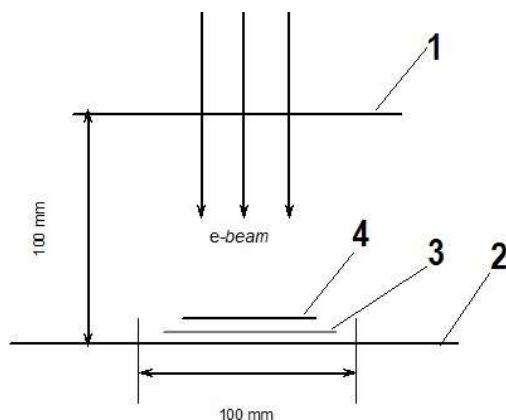


Рис. 2.11. Схема установки для облучения порошков электронными пучками:

1 – выпускное окно ускорителя электронов; 2 – экспериментальный стол; 3 – дозиметрическая пленка; 4 – образец

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

контролировали с помощью тепловизора (FlukeTiR10). При облучении образца его температура не превышала 40 °С.

Используя результаты оценки поглощённой дозы, с помощью диагностического оборудования ускорителя была произведена оценка скорости набора поглощённой дозы в пробе порошка за 1 импульс электронного пучка [188]. Длительность импульса мощности электронного пучка, инжектированного в атмосферу, составляла ~100 нс.

2.3.3. Синхротронное излучение

Для исследования влияния непрерывного рентгеновского излучения на термохимические свойства микро- и нанопорошков алюминия использовали синхротронное излучение (СИ), генерированное накопителем электронов ВЭПП-3 на станции рентгенолитографии LIGA (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск) [189, 190].

Навески порошков алюминия помещали в алюминиевые контейнеры с объемом ячейки ~ 0,12 см³. Контейнеры перед помещением в вакуумируемую камеру заклеивали полиимидной пленкой, через которую облучали порошки. Для обеспечения однородности облучения использовали режим сканирования образца поперечным сечением пучка СИ в вертикальном направлении. Спектр поглощенного образцами излучения (рис. 2.12) определялся параметрами работы накопителя (энергия электронов составляла 2 ГэВ, индукция магнитного поле в точке излучения составляла 2 Тл) и используемым спектральным фильтром – алюминиевая фольга толщиной 200 мкм.

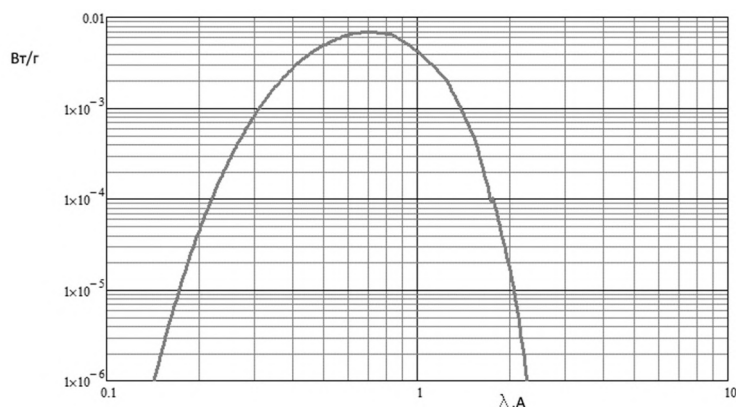


Рис. 2.12. Спектральная зависимость поглощенной дозы от длины волны падающего синхротронного излучения

Максимум интенсивности излучения приходился на диапазон длин волн от 0,6 до 0,8 ангстрем, что соответствует частотному диапазону от $49 \cdot 10^{15}$ до $37 \cdot 10^{15}$ Гц. Соответствующая этому диапазону энергия квантов электромагнитного излучения лежала в интервале от 20,6 до 15,5 кэВ.

Величина дозы, поглощенной порошком алюминия (табл. 2.8), обусловлена длительностью облучения образца.

Таблица 2.8

Величины поглощенной дозы энергии после действия синхротронного излучения

Номер образца порошка	Поглощенная доза	
	Дж/см ³	кДж/г
1	143	0,24
2	288	0,50
3	431	0,75
4	574	1,00
5	719	1,25
6	1078	1,88
7	1436	2,51
8	1796	3,14
9	2155	3,77

Согласно литературным данным, которые проанализированы в главе 1 настоящей диссертации, высокоэнергетическое электромагнитное излучение широко применяется в различных технологических и исследовательских процессах: фотолитографии, рентгеновских и синхротронных исследованиях и т. д. Практический интерес представляет изучение последствий влияния такого излучения на физико-химические свойства порошков алюминия. Изучение влияния на свойства порошков железа затрудняется сильным поглощением рентгеновского излучения этими порошками.

2.4. Выводы по главе 2

1. Порошки металлов представляют собой композитные структуры «металлическое ядро – пассивирующая оксидно-гидроксидная оболочка». При этом порошки можно условно разделить на две группы – порошки с однородной пассивирующей оболочкой и порошки со слоистой пассивирующей оболочкой.

2. Согласно данным нейтронно-активационного анализа, содержание примесей незначительно, и примеси в порошках металлов примерно одинаковы по своему количеству и природе. Таким образом, они не могут оказать заметного влияния на величину удельного теплового эффекта окисления и на характер изменения физико-химических свойств вследствие действия излучений.

Глава 3. Термохимические характеристики дисперсных металлов после воздействия бета-излучения

Потоки ускоренных электронов (электронные пучки) используются в различных технологиях для модифицирования свойств полупроводниковых кристаллов, для изменения микроструктуры поверхности металлов и т. п. Вместе с тем воздействие электронных пучков на наноструктуры представляет значительный интерес в связи с развитием технологий нано- и субмикронных материалов [7].

Энергия ускоренных электронов при воздействии на твёрдое тело имеет одно существенное ограничение – возможность протекания ядерных реакций с ядрами атомов при воздействии электронов энергии больше 6 МэВ. Таким образом, для исследования влияния электронных пучков на изменение физико-химических свойств порошков металлов в работе использовали пучки электронов с предельной энергией 4 МэВ. Минимальное значение энергии электронных пучков, использованных в работе, составляло 360 кэВ. Это значение было выбрано исходя из длины пробега электронов в порошке и минимально необходимого количества порошка для анализов: при этом обеспечивалось равномерное облучение образца порошка по всей глубине, т. е. облучение «на прострел». Кроме того, различие между пучками с максимальной и минимальной энергией электронов в таком случае составляет ~ 11 раз. Подобное различие позволит установить влияни энергии излучения и поглощенной дозы на термические свойства микро- и нанопорошков металлов.

3.1. Характеристики дисперсных металлов после воздействия потоков ускоренных электронов с энергией 360 кэВ

3.1.1. Нанодисперсный Al

На рис. 3.1 представлены термограммы нанопорошка алюминия до (а) и после (б) облучения потоками ускоренных электронов (360 кэВ) после воздействия в течение 30 минут. Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.

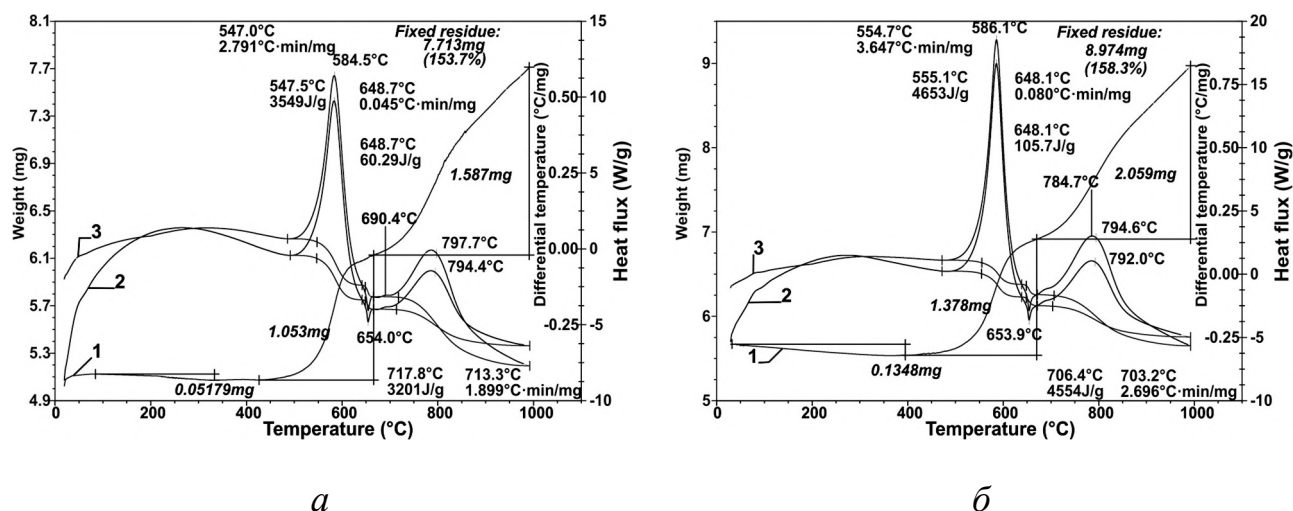
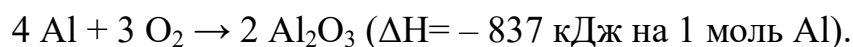


Рис. 3.1. Термограммы нанопорошка алюминия: до облучения (а); после облучения потоком ускоренных электронов (б, 30 минут, 360 кэВ)

Согласно данным термического анализа (рис. 3.1), при нагревании нанопорошка алюминия происходит десорбция сорбированной поверхностью наночастицы 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. Такие же процессы происходят и при нагревании микронных порошков алюминия.

На рис. 3.2 представлены микрофотографии нанопорошка алюминия до (а) и после (б) облучения, масштаб метки на микрофотографии составляет 500 нм, (просвечивающий микроскоп СМ-12 «Philips»).

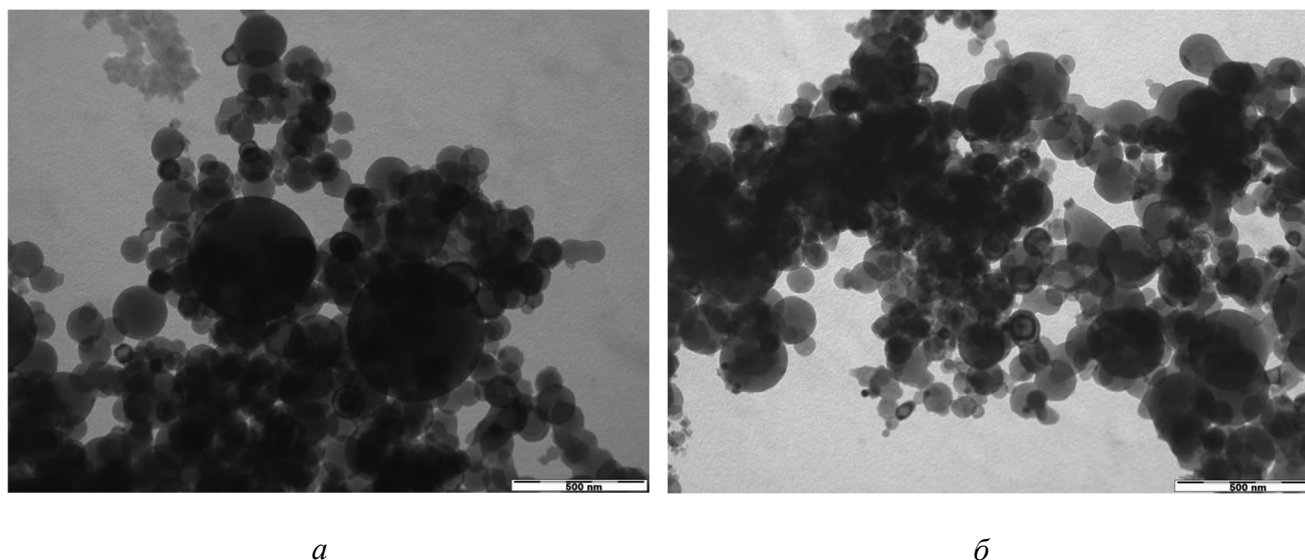


Рис. 3.2. Микрофотографии НП Al до (а) и после (б) облучения потоком ускоренных электронов (360 кэВ, масштаб метки – 500 нм)

Согласно микрофотографиям (рис. 3.2), в процессе облучения порошка спекания частиц не происходило, что указывает на нетепловой механизм воздействия электронного пучка на структуру нанопорошка алюминия.

В табл. 3.1 приведены данные ДТА по изменению тепловых эффектов образцов нанопорошка алюминия после воздействия ускоренных электронов с энергией до 360 кэВ в зависимости от поглощенной дозы (приложение 1, рис. 7). Измерение эндоэффекта плавления алюминия показало (табл. 3.1), что с

увеличением дозы облучения величина теплового эффекта возрастала. Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе также возрастала с увеличением дозы облучения (табл. 3.1). Учитывая небольшое увеличение степени окисленности образца (на 1,9 %) и меньший тепловой эффект второй стадии, увеличение времени облучения с 25 до 30 минут не приводило к существенному повышению запасенной энергии.

В табл. 3.1 приведены следующие обозначения: отношение запасённой энергии к введённой – коэффициент запаса энергии (КЗЭ), прирост массы после окисления – степень окисленности.

Таблица 3.1

Параметры химической активности облученного нанопорошка алюминия ускоренными электронами с энергией 360 кэВ

№	Время облучения, мин	Интегральная введенная энергия, кДж/г	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	КЗЭ, %	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С	Скорость окисления на различных стадиях окисления, мг/мин	
							I	II
1	0	–	6,68	–	53,7	331,35	0,0335	0,0207
2	1	2,7	7,57	33,0	49,4	374,97	0,0052	0,0797
3	2	5,4	8,03	24,8	56,2	328,71	0,0379	0,0236
4	6	16,2	8,23	9,5	51,4	408,55	0,0049	0,0825
5	10	27,0	8,38	6,3	53,8	396,59	0,0012	0,0200
6	15	40,5	8,31	4,0	52,7	389,68	0,0473	0,0200
7	25	67,5	9,22	2,4	57,4	364,04	0,0431	0,0200
8	30	81,0	9,10	3,0	58,3	384,05	0,0011	0,0200

При времени облучения 25 минут удельный тепловой эффект был максимальным (9,22 кДж/г). Дальнейшее увеличение времени облучения привело к уменьшению удельного теплового эффекта на 120 Дж/г.

Установлено, что температура начала окисления находилась в интервале от 410 до 460 °С и не зависела от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 до 58,3 %, её зависимость от дозы облучения не установлена. Выделение тепловой энергии происходило в две стадии. На первой (до ~ 660 °С) и на второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения наблюдался рост теплового эффекта (рис. 3.2, б). Максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (образец № 7), на 2,57 кДж/г превышал тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия. Данные ДТА по изменению тепловых эффектов образцов нанопорошка алюминия и температуры начала окисления в зависимости от времени облучения представлены в графическом виде (рис. 3.3) аналогично тому, как были представлены данные по воздействию СВЧ-излучения.

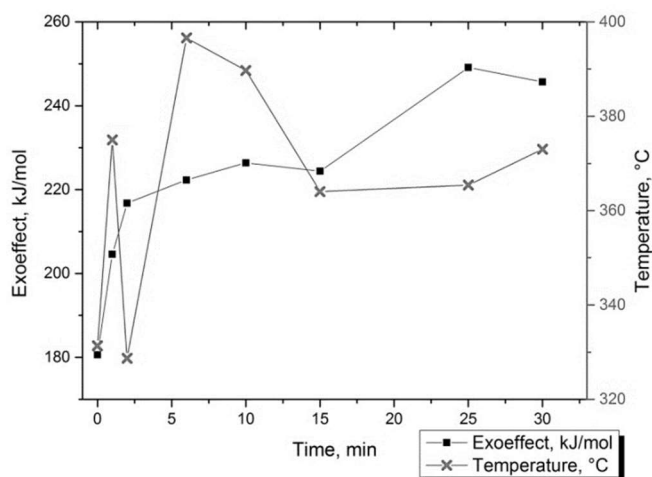
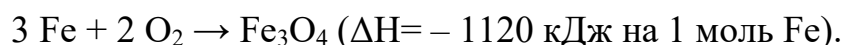


Рис. 3.3. Зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления НП Al от длительности облучения электронным пучком (360 кэВ)

Таким образом, облучение нанопорошка алюминия ускоренными электронами с энергией 360 кэВ приводит к увеличению теплового эффекта окисления при нагревании в воздухе – активированию нанопорошка алюминия.

3.1.2. Нанодисперсный Fe

Окисление нанопорошка железа происходит в две стадии [191], которые на термограмме проявляются в виде двух выраженных максимумов. При этом на первой стадии преимущественно образуется Fe_3O_4 , а на второй стадии – Fe_2O_3 . Аналогичные процессы протекают и при окислении микронного порошка железа. Окисление железа также сопровождается значительным экзоэффектом:



На рис. 3.4 представлены результаты дифференциального термического анализа исходного нанопорошка железа (рис. 3.4, а) и нанопорошка железа, подвергнутого облучению в течение 30 минут (рис. 3.4, б). Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.

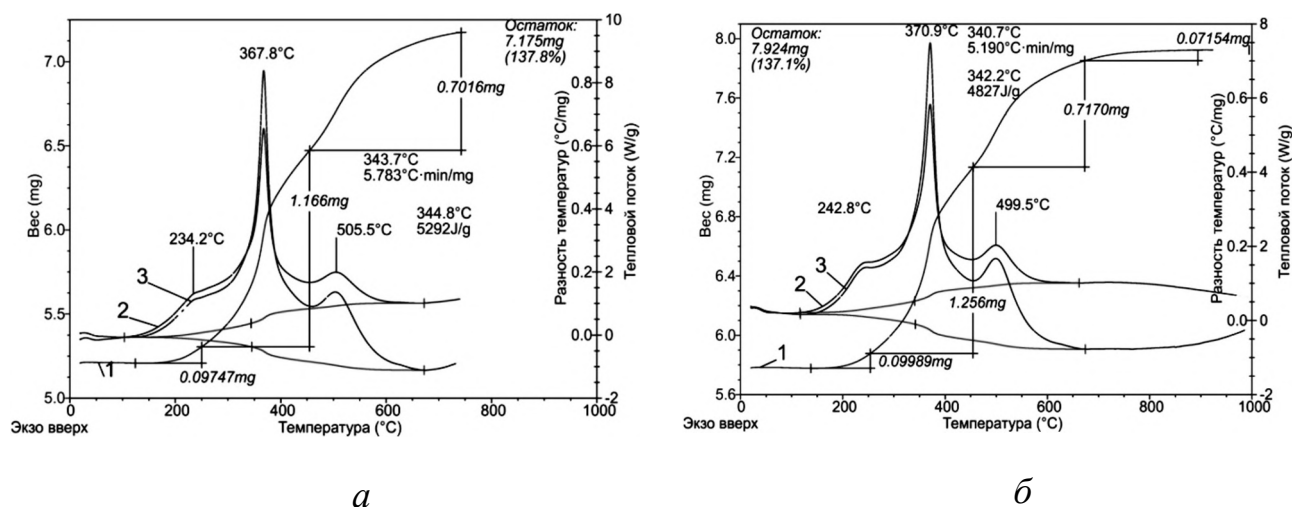


Рис. 3.4. Термограммы нанопорошка железа: до облучения (а); после облучения потоками электронов, ускоренных до энергии 360 кэВ (б, 30 минут)

Согласно данным термического анализа (приложение 1, рис. 9), после облучения тепловой эффект окисления нанопорошка железа в воздухе уменьшился незначительно (~ 8 %), степень окисленности практически не изменилась и составляет менее 1 %. В то же время температура начала окисления увеличилась на ~ 30 °С, что свидетельствует о положительном влиянии воздействия электронного пучка на рост термической устойчивости нанопорошка железа к окислению в

воздухе. В табл. 3.2 приведены результаты дифференциального термического анализа нанопорошка железа после увеличения поглощенной дозы облучения.

Таблица 3.2

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	Скорость окисления, мг/мин
1	0	—	5,29	37,8	152,62	0,0495
2	1	1,35	4,96	35,8	150,15	0,0520
3	2	2,70	4,06	37,1	150,41	0,0507
4	4	5,40	4,58	36,9	156,13	0,0499
5	6	8,10	4,50	35,9	157,09	0,0462
6	10	13,50	4,40	35,6	150,30	0,0472
7	15	20,25	4,76	37,1	152,74	0,0416
8	20	27,00	4,94	37,9	150,46	0,0493
9	25	33,75	4,51	37,2	150,83	0,0487
10	30	84,00	4,82	37,1	150,56	0,0453

Согласно экспериментальным данным (табл. 3.2), степень окисленности при увеличении поглощенной дозы практически не меняется, что свидетельствует в целом о химической стабильности облученного образца. Тепловой эффект окисления нанопорошка железа после облучения снижается, его максимальное изменение (образец № 3) составляет ~ 23 % (уменьшился на 68,6 кДж/моль). На рис. 3.5 графически представлена зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления при увеличении времени воздействия электронного пучка на нанопорошок железа.

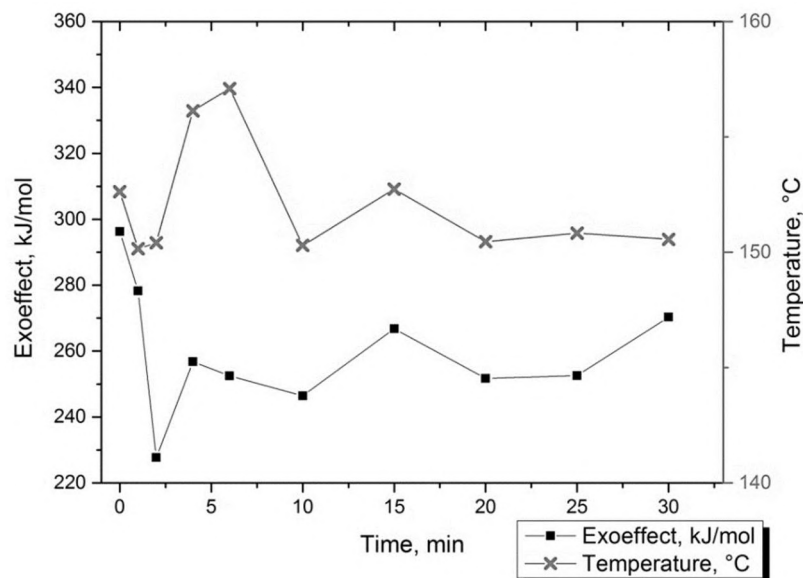


Рис. 3.5. Зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления НП Fe от длительности облучения электронным пучком (360 кэВ)

Установлено, что воздействие ускоренных электронов с энергией 360 кэВ на нанопорошок 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 нанопорошков железа с помощью электронного пучка позволяет повысить их термическую устойчивость к окислению (увеличить температуру начала окисления) без ухудшения свойств порошков, т. е. снизить реакционную способность нанопорошка к окислению в воздухе [192].

3.1.3. Микронные дисперсные Al и Fe

При облучении микронного порошка алюминия марки АСД-10 с увеличением дозы облучения происходило уменьшение удельного теплового эффекта (рис. 3.6, с учетом двух стадий экзотермического процесса и стадии эндотермического процесса), что связано с разрушением стабилизирующего оксидно-оксидного слоя на поверхности порошка алюминия и его частичным окислением. Кроме того,

после облучения изменялась температура начала окисления. Уменьшение температуры начала окисления свидетельствовало о разрушении оксидного слоя на поверхности частиц: разрушение этого слоя снижало термическую устойчивость частиц при их нагревании в воздухе.

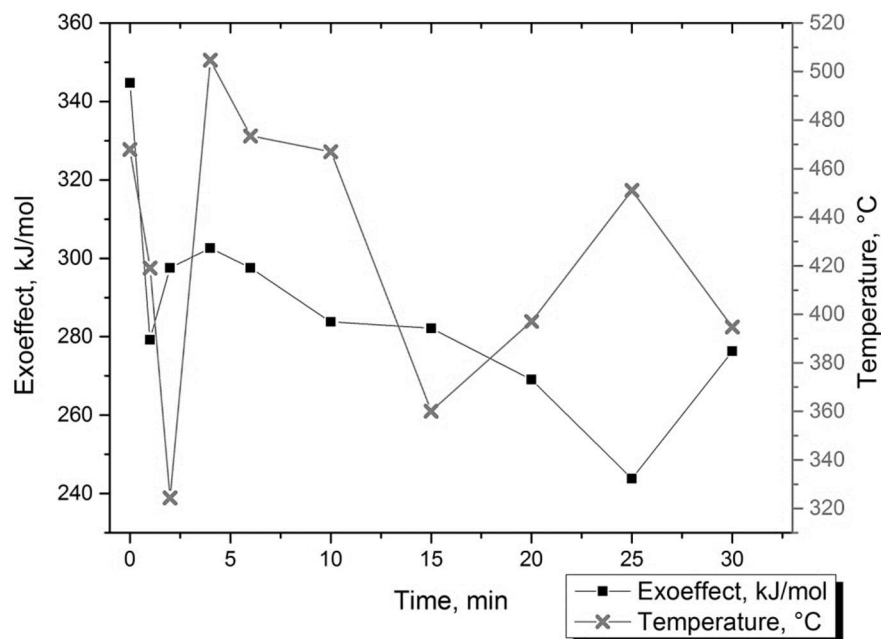


Рис. 3.6. Зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления АСД-10 от длительности облучения электронным пучком (360 кэВ)

Облучение микронного порошка алюминия на примере АСД-10 потоком ускоренных электронов с энергией 360 кэВ показало, что температура начала окисления по мере увеличения дозы облучения максимально снизилась на 150 °C. При этом даже минимальные дозы облучения снижали удельный тепловой эффект окисления, и при облучении в течение 25 минут достигался минимум (243 кДж/моль): снижение произошло на 29,6 %. Соответственно, наблюдалось уменьшение запасенной энергии после облучения. Таким образом, воздействие электронного пучка с энергией 360 кэВ на микронный порошок алюминия приводит к снижению величины удельного теплового эффекта окисления — пассивированию порошка алюминия.

Тепловой эффект окисления нанопорошка железа после облучения в основном снижался (рис. 3.7), его максимальное уменьшение (2 минуты облучения) составляло ~ 18 % (967 Дж/г).

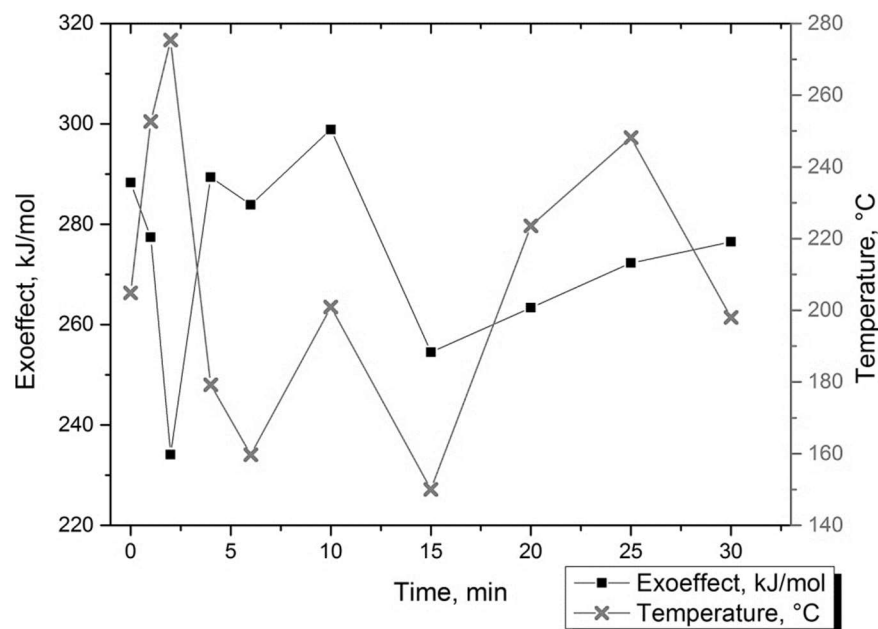


Рис. 3.7. Зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления при увеличении времени воздействия электронного пучка на микронный порошок железа

Для образцов, облучённых в течение 20 и 25 минут, происходило незначительное увеличение теплового эффекта окисления (на ~ 3 %, 189 Дж/г), что указывает на запасание в образце энергии электронного пучка. Данный результат не является экспериментальной ошибкой, так как погрешность измерений величин тепловых эффектов термоанализатором составляет 1,8 %, что много меньше полученной величины.

Вместе с тем воздействие электронных пучков на микронные порошки алюминия и железа не позволяет значительно увеличить тепловой эффект окисления порошков. Полученные результаты свидетельствуют о том, что воздействие электронных пучков с энергией 360 кэВ приводит к деструкции защитной оксидной оболочки на поверхности микронных частиц.

3.2. Характеристики нанодисперсных металлов после воздействия потоков ускоренных электронов с энергией 4 МэВ

Облучение образцов нанопорошков Fe, Ni, Mo и Cu потоком ускоренных электронов с энергией до 4 МэВ проводили в атмосфере низкого вакуума с использованием ускорителя ЭЛУ-4 в Томском политехническом университете по методике, описанной в предыдущих параграфах. Для определения дозы облучения использовали цилиндр Фарадея [9, 21].

Для определения запасенной энергии в нанопорошках металлов использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). На основе данных ДТА определяли четыре параметра химической активности при линейном нагревании в атмосфере воздуха в интервале 20–1200 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для исследования были выбраны нанопорошки алюминия, железа, никеля, молибдена, меди, полученные с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона.

Для оценки влияния облучения потоками электронов запись термограмм одного и того же образца нанопорошка проводили дважды: до облучения и после (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Зависимость величины запасенной энергии в образцах электровзрывных нанопорошков Al, Fe, Ni, Mo, Cu от поглощенной дозы после облучения ускоренными электронами (4 МэВ)

НП	Время облучения, мин	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Прирост величины удельного теплового эффекта окисления, кДж/г
Al	0	5,94	0,00
	6	6,09	0,15
	8	6,42	0,48
	15	11,07	5,13

Fe	0	6,62	0,00
	6	13,42	6,80
	30	13,06	6,44
	60	16,25	9,63
Ni	0	8,23	0,00
	6	9,11	0,88
	30	8,49	0,26
	60	12,35	4,12
Mo	0	6,58	0,00
	6	6,81	0,23
	30	6,88	0,30
	60	7,79	1,21
Cu	0	1,46	0,00
	6	3,32	1,86
	30	1,57	0,11
	60	2,97	1,51

Из данных табл. 3.3 следует, что после облучения потоками ускоренных электронов (до 4 МэВ) нанопорошков существенно изменялся только один параметр – тепловой эффект окисления. Тепловой эффект окисления НП железа после облучения в течение 60 минут увеличился в 2,45 раза, в то время как для нанопорошка никеля после облучения в течение такого же времени тепловой эффект увеличился только в 1,4 раза. Для нанопорошков молибдена и меди величина теплового эффекта зависит от времени облучения и проходит через максимум при времени 30 минут: она увеличивается в 1,2 и 1,9 раза соответственно.

3.3. Характеристики микронного дисперсного алюминия после воздействия потоков ускоренных электронов с энергией 4 МэВ

Для облучения микропорошков использовали ускоритель электронов ЭЛУ-4: энергия потока электронов – 4 МэВ, длительность импульса – 4,5 мкс, частота – 400 Гц. Образцы микропорошков облучали в тонком слое толщиной ~ 2 мм в виде конверта из алюминиевой фольги толщиной 8 мкм. Длина пробега электронов превышала толщину облучаемого образца, т. е. облучение проводили «на прострел». В табл. 3.4 представлены экспериментальные результаты по изменению величины температуры начала окисления порошков после облучения.

Таблица 3.4

Температура начала окисления ($t_{\text{но}}$, °С) микронных порошков алюминия до и после β -облучения

Вид порошка	$t_{\text{но}}, ^\circ\text{C}$				$\Delta t_{\text{но max}}$ (время)
	Время β -облучения, мин				
	0	10	20	40	
АСД-6	550	345	515	475	205 (10 мин)
АСД-6М	530	390	560	490	140 (10 мин)
АСД-8	525	425	475	448	100 (10 мин)
АСД-10	515	430	430	460	85 (10 мин)

Максимальное снижение температуры начала окисления ($\Delta t_{\text{но max}}$) всех исследуемых порошков наблюдали после воздействия электронным пучком в течение 10 минут.

Максимальную скорость окисления определяли по отношению $\Delta m/\Delta t$ на линейном участке зависимости массы к температуре, соответствующей линейному

участку увеличения скорости. Полученную величину делили на 10 и получали скорость окисления в мг/мин (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Максимальная скорость окисления ($V_{\max}$, мг/мин) микронных порошков алюминия до и после β -облучения

Марка порошка	$V_{\max}$, мг/мин				$\Delta V_{\max}$, мг/мин (время)
	Время β -облучения, мин				
	0	10	20	40	
АСД-6	0,12	0,08	0,17	0,10	0,05 (20 мин)
АСД-6М	0,14	0,18	0,23	0,12	0,09 (20 мин)
АСД-8	0,18	0,15	0,37	0,20	0,19 (20 мин)
АСД-10	0,16	0,25	0,19	0,19	0,09 (10 мин)

Максимальное увеличение максимальной скорости окисления ($\Delta V_{\max}$) наблюдали после облучения в течение 20 минут за исключением порошка АСД-10, для которого максимум скорости наблюдали после облучения в течение 10 минут. Увеличение $V_{\max}$ происходило при окислении порошка АСД-8 практически в два раза с 0,18 до 0,37 мг/мин после облучения в течение 20 минут (табл. 3.5).

После β -облучения степень окисленности α с увеличением дозы изменялась неоднозначно: максимальных значений α достигала после облучения в течение 20 минут, но α порошка АСД-10 после облучения снизилась для всех доз облучения. Результаты расчетов α после β -облучения приведены в табл. 3.6, $\Delta\alpha_{\max}$ рассчитывали как разность между максимальной величиной α после облучения и исходной α для порошков до их облучения (табл. 3.6).

До облучения исходные порошки (табл. 3.6) характеризовались явно выраженной зависимостью повышения α с ростом дисперсности порошков, но уже после облучения в течение 10 минут эта закономерность нарушалась.

Таблица 3.6

Степень окисленности (α , %) микронных порошков алюминия до и после β -облучения

Марка порошка	α , % (до 1400 °С)				$\Delta\alpha_{\text{max}}$, % (время)
	Время β -облучения, мин				
	0	10	20	40	
АСД-6	21,3	18,9	25,0	21,9	3,7 (20 мин)
АСД-6М	23,3	17,8	42,2	21,1	18,9 (20 мин)
АСД-8	40,3	26,1	44,4	30,3	−4,1 (20 мин)
АСД-10	50,9	12,5	38,6	29,6	−12,3 (20 мин)

После облучения порошка АСД-10 всеми дозами происходило снижение α : максимально в четыре раза после β -облучения дозой 1 Мрад. Величины удельных тепловых эффектов, рассчитанные по данным дифференциального термического анализа, приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Удельный тепловой эффект окисления (ΔH , кДж/моль) микронных порошков алюминия до и после их β -облучения

Марка порошка	ΔH , кДж/моль				$\Delta H_{\max}$, кДж/г (время)
	Время β -облучения, мин				
	0	10	20	40	
АСД-6	4,36	5,92	10,80	8,52	6,44 (20 мин)
АСД-6М	4,48	5,04	6,31	6,61	2,13 (40 мин)
АСД-8	5,91	9,68	12,56	9,46	6,65 (20 мин)
АСД-10	8,58	11,45	15,57	11,06	6,99 (20 мин)

Во всех экспериментах β -облучение привело к повышению удельного теплового эффекта окисления исследуемых порошков: максимальное повышение теплового эффекта ($\Delta H_{\max}$) наблюдалось после облучения в течение 20 минут, исключение составил образец порошка АСД-6М, для которого максимум ΔH наблюдался после облучения в течение 40 мин. Таким образом, максимальная запасенная энергия по величине превысила стандартную теплоту плавления после β -облучения в 5,4 (АСД-6М) и в 17,8 раз (АСД-10).

Микropошкки алюминия АСД-6, АСД-6М, АСД-8 и АСД-10 представляют собой композит, в структуре которого имеется фаза металла и рентгенаморфная фаза оксидов и гидроксидов. Облучение микropошкков потоком ускоренных электронов действует на обе фазы. После облучения реакционная способность порошков металлов повышалась (табл. 3.4): температура начала окисления для всех изучаемых порошков снижалась (10 минут). Вероятной причиной снижения является генерирование дефектов в оксидно-гидроксидной оболочке потоком β -частиц. Максимально $t_{\text{но}}$ после облучения снизилась на 205 °С, т. е. реакционная способность порошков алюминия возросла. Облучение порошков алюминия потоком β -частиц привело в целом к повышению $V_{\max}$ максимально в два раза (табл. 3.5), что коррелирует с понижением термической устойчивости оксидно-гидроксидной оболочки на поверхности частиц алюминия (табл. 3.4). При нагревании порошков алюминия наряду с окислением протекают процессы спекания и слияния капель жидкого алюминия, что снижает дисперсность и степень окисленности порошка. Действительно, наиболее дисперсный и более склонный к спеканию порошок АСД-10 характеризуется снижением α после облучения (табл. 3.6). Наиболее значительным действием β -облучения является увеличение удельного теплового эффекта окисления, в 5,4–17,8 раз превышающего стандартное значение теплоты плавления алюминия, и это обусловлено наличием запасенной энергии.

3.4. Феноменологическая физико-химическая модель воздействия потоков ускоренных электронов на дисперсные металлы

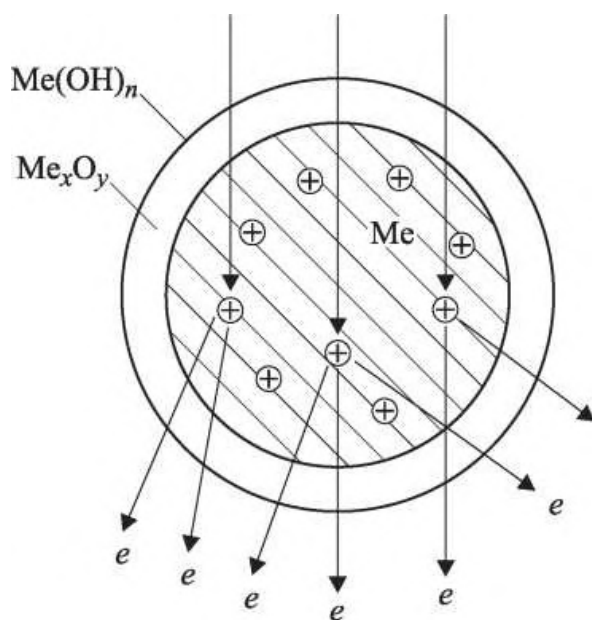


Рис. 3.8. Схема прохождения потока ускоренных электронов через металлическую частицу при облучении «на прострел»

За теоретическую основу расчетов примем уравнение для потерь энергии электроном при прохождении вещества: $E = E_0 \exp(-\alpha x)$. Введем дополнительные условия: диссипация энергии происходит только при прохождении слоя вещества, т.е. нет отражения падающего потока электронов от границы слоя (случай облучения порошка потоком электронов «на прострел»); частица имеет сферическую форму и толщина слоев гидроксида и примесей одинакова на всей поверхности частицы (рис. 3.8).

Запишем уравнения для ослабления энергии облучающего потока электронов при последовательном прохождении слоев в частице:

- 1) прохождение оксидного слоя при попадании излучения на частицу:

$$E_1 = E_0 \exp(-\alpha_1 d_1);$$

- 2) прохождение слоя примесей: $E_2 = E_1 \exp(-\alpha_2 d_2);$

- 3) прохождение металлической частицы: $E_3 = E_2 \exp(-\alpha_3 d_3);$

- 4) прохождение слоя примесей: $E_4 = E_3 \exp(-\alpha_2 d_2);$

- 5) прохождение оксидного слоя и выход ослабленного излучения из частицы:

$$E_5 = E_4 \exp(-\alpha_1 d_1).$$

Проведя последовательную подстановку уравнений для определения ослабления энергии потока и выполнив промежуточные преобразования показателя экспоненты, получим окончательное выражение:

$$E = E_s = E_0 \exp(-2\alpha_1 d_1) \exp(-2\alpha_2 d_2) \exp(-\alpha_3 d_3) \text{ или } E = E_0 \exp(-[2\alpha_1 d_1 + 2\alpha_2 d_2 + \alpha_3 d_3]).$$

Очевидно, что для случая N частиц (порошок) повторение вышеописанной процедуры позволит получить формулу для ослабления энергии потока электронов: $E_N = E_0 \exp(-N[2\alpha_1 d_1 + 2\alpha_2 d_2 + \alpha_3 d_3])$.

Полученная формула в случае порошка справедлива при выполнении следующих условий: порошок имеет узкое распределение частиц по размеру (пробеги d_1 , d_2 , d_3 одинаковы для всех частиц); в исследуемом порошке нет примесей других частиц (коэффициенты α_1 , α_2 , α_3 одинаковы для всех частиц); падающий и прошедший через вещество электрон движутся вдоль прямой.

Дальнейший анализ полученного выражения позволяет определить, в каком слое частицы будут происходить наибольшее поглощение (диссипация) энергии. Очевидно, что из трех слагаемых в показателе экспоненты больший вклад в убывание функции (слой с наибольшей диссипацией энергии) вносит то слагаемое, которое будет больше других по своей абсолютной величине. Принимая во внимание, что длины пробега электронов в металлах и их оксидах примерно одинаковы, максимальная диссипация энергии электронного пучка будет происходить в самом толстом слое — в данном случае в металлической составляющей наночастицы. Учитывая, что энергия бомбардирующих электронов много больше потенциала ионизации атомов железа и алюминия, в дисперсных металлах возможно протекание процессов ионизации и образования электронных лавин.

3.5. Выводы по главе 3

1. Согласно данным электронной микроскопии, в процессе импульсного облучения нанопорошков алюминия потоком ускоренных электронов с энергией до 360 кэВ спекания частиц не происходит, что указывает на нетепловой механизм действия электронного пучка.

2. Максимальная величина удельного теплового эффекта окисления НП Al после облучения в течение 25 минут (энергия пучка 360 кэВ) составила 9,22 кДж/г. В сравнении с исходным НП Al (6,68 кДж/г) энтальпия окисления увеличилась на 37,9 %. Разность этих величин является запасённой энергией в НП Al.

3. Облучение нанопорошка железа потоками ускоренных электронов (360 кэВ) привело сначала к снижению температуры начала окисления на 50 °С, а затем к повышению на 20–30 °С. В это же время энтальпия окисления НП Fe снизилась максимально на 23,1 %.

4. Облучение микронных порошка алюминия (марка АСД-10) и железа (марка Р-10) потоком ускоренных электронов с энергией 360 кэВ показало, что вследствие действия электронного пучка происходит деструкция защитной оксидной оболочки на поверхности микрочастиц. Для порошка алюминия температура начала окисления снизилась максимально на 150 °С. При этом даже минимальные дозы облучения снижали энтальпию окисления, и при длительности облучения 25 минут достигался минимум энтальпии ($\Delta H^0 = +4,23$ кДж/г): снижение произошло на 29,6 %. Температура начала окисления порошка железа (марка Р-10) увеличилась максимально на 40 °С, энтальпия окисления снизилась в целом максимально на 18 %.

5. При облучении нанопорошков металлов потоками электронов с энергией до 4 МэВ максимально энтальпия окисления НП Al увеличилась в 1,86 раза (на 5,12 кДж/г), НП Fe – в 2,45 раза (на 9,62 кДж/г), НП Ni – в 1,5 раза (4,12 кДж/г), НП Mo – в 1,18 раза (1,20 кДж/г), НП Cu – в 2,27 (1,51 кДж/г) раза. Объяснение

полученного эффекта дано на основе предложенной феноменологической модели повышения запасённой энергии отдельными частицами металлов вследствие формирования зарядовых структур в приповерхностной области.

6. Облучение микронных порошков алюминия марок АСД-6, АСД-6М, АСД-8, АСД-10 потоком ускоренных β -частиц приводило к повышению их реакционной способности: снижалась температура начала окисления максимально на 205 °С, увеличивалась максимальная скорость окисления максимально в два раза, степень окисленности максимально увеличивалась на 81,1 %, и повышался удельный тепловой эффект окисления максимально на 81,3 %.

7. Облучение микропорошков алюминия АСД-6, АСД-6М, АСД-8 и АСД-10 потоком β -частиц приводило к повышению запасённой энергии максимально на 2,12–6,98 кДж/моль, что в 5,4–17,8 раз больше стандартной теплоты плавления алюминия.

8. На основе модели слоевого строения наночастиц металлов разработана феноменологическая модель действия электронного потока при облучении частицы «на прострел». Запасание энергии при действии высокоэнергетического излучения происходит вследствие ионизационных процессов в металлической составляющей наночастицы.

Глава 4. Термохимические характеристики дисперсных металлов после действия короткоимпульсного СВЧ-излучения

В ранних работах по изучению действия СВЧ-излучения на металлы в массивном состоянии, проанализированных в настоящей диссертации (глава 1), установлено, что импульсное воздействие мощного СВЧ-излучения приводит к формированию структур с запасенной энергией в твердом теле за счет образования значительного количества различных структурных дефектов-дислокаций. При облучении СВЧ-излучением S-диапазона плотностью мощности 2 кВт/см^2 в приповерхностном слое монокристаллической меди происходит формирование дефектной структуры, в которой возникают механические напряжения, достигающие 300 МПа [67].

Учитывая особенности строения микро- и наночастиц, представляющих собой композит: слой оксида на поверхности металла, особый интерес представляет воздействие СВЧ-излучения на нанопорошки. Следует ожидать значительного изменения физико-химических свойств микронных порошков и электровзрывных нанопорошков металлов вследствие воздействия на них СВЧ-излучения. В качестве частного случая воздействия ионизирующего излучения электромагнитной природы можно рассматривать рентгеновское синхротронное излучение – электромагнитное излучение терагерцевого диапазона.

Основные физические процессы, происходящие в металлах под действием СВЧ-излучения, известны давно [65]. В то же время действие СВЧ-излучения на порошки металлов изучено односторонне: для спекания порошков, инициирования горения, проведены исследования и используются практические результаты экспериментов по измерению коэффициентов поглощения–отражения от различного вида покрытий. Несмотря на большое количество публикаций по этой теме, механизм взаимодействия СВЧ-излучения с порошками металлов практически не изучен. Вместе с тем электромагнитное излучение сверхвысокой

частоты является инструментом воздействия на поверхностный и приповерхностный слои частиц нано- и микронных порошков металлов. Исследование влияния воздействия на эти слои представляет интерес, так как именно эти слои обуславливают процессы отражения излучения и устойчивость частиц к нагреванию, окисления и сохранения запасенной энергии.

Учитывая тот факт, что время отклика атомной подсистемы на внешние воздействия на несколько порядков больше скорости отклика электронной подсистемы, исследование влияния СВЧ-излучения позволит определить роль электронной структуры в устойчивости нано- и микропорошков к высокоэнергетическим воздействиям. Это является принципиальным отличием от электронного облучения, так как электронный пучок воздействует одновременно на всю структуру вещества «атомный остов – электроны». Кроме того, сопоставление экспериментальных результатов с данными по действию электронного пучка на порошки металлов позволит разработать практические рекомендации по использованию высокоэнергетических излучений различной физической природы для целевого модифицирования физико-химических характеристик порошков металлов.

4.1. Физико-химические процессы при воздействии импульсов лазерного излучения на металлы

Процессом абляции называют [193] процесс, происходящий в материале под действием энергии высокой плотности мощности (в частности, в работе [193] – мощных ионных пучков), состоящий из процессов плавления и испарения поверхностного слоя облучаемого массивного образца. В работе [194] был предложен следующий механизм абляции при взаимодействии ионного пучка со сплавом ЭП718И:

1. Быстрый разогрев поверхности.
2. Испарение жидких веществ и сублимация легколетучих веществ.
3. Генерация термоупругой волны.
4. Плавление поверхностного слоя, снижение механических напряжений и образование заднего фронта термоупругой волны.
5. Нагрев расплавленного слоя, рост давления, разлет вещества и разгрузка механических напряжений в направлении массивного материала.
6. Быстрое охлаждение (со скоростью до 10^7 К/с) поверхностного слоя и конденсация части пароплазменного облака (так называемой «абляционной плазмы») на облученной поверхности.

Очевидно, что примерно такая же последовательность стадий физических процессов будет наблюдаться и при облучении других металлов и сплавов.

В качестве источника излучения для создания абляционной плазмы, помимо ионных пучков, часто используют лазерное излучение. Процессы, происходящие при воздействии лазерного излучения, существенно зависят от энергии излучения [71]. При использовании лазерного излучения, не вызывающего нагрев и разрушение материала, оно может применяться как метод зондирования поверхности для изучения рельефа и электронного строения поверхности твердого тела [195]. Кроме того, лазерное излучение может использоваться как способ диагностики поверхности интенсивных световых источников, например поверхности горящего материала. При действии мощного лазерного излучения происходят следующие процессы взаимодействия излучения с металлом [196]:

1. Тепловые: нагрев, плавление и испарение металла.
2. Нетепловые: эмиссия электронов и ионов, нейтральных частиц, образование плазмы.

Указанные выше процессы используются в различных технологиях: сварка, резка, сверление металлов, получение наночастиц из абляционной лазерной плазмы, модифицирование поверхности металлов. Например, концентрированные потоки энергии электромагнитного импульсного лазерного излучения (1,06 мкм, 0,71–1,18 мВт/см², 3,5–4,5 мс) способны инициировать горение смесей перхлората аммония с нанопорошком алюминия: снижение дисперсности алюминия уменьшает энергетический порог зажигания высокоэнергетического конденсированного материала [130, 197]. Вместе с тем из-за преобладающего теплового механизма воздействия лазерное излучение непригодно для создания структур с запасённой энергией вследствие одновременно происходящего отжига генерируемых дефектов.

4.2. Физико-химические характеристики дисперсного алюминия после воздействия синхротронного излучения рентгеновского диапазона

Облученные образцы исследовали с помощью метода дифференциального термического анализа для определения изменения удельного теплового эффекта окисления после воздействия синхротронного излучения.

Типичные термограммы для исходных образцов микронного и нанопорошка алюминия до и после облучения синхротронным излучением рентгеновского диапазона (по методике, представленной в параграфе 2.3.3) с максимальным удельным тепловым эффектом окисления представлены на рис. 4.1 и 4.2.

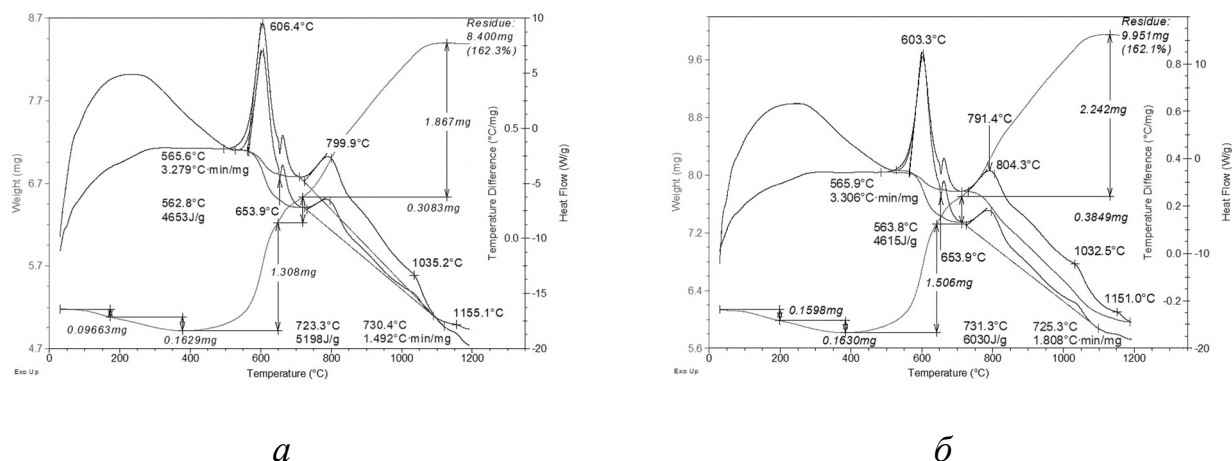


Рис. 4.1. Термограммы микронного порошка алюминия до (а) и после (б) облучения синхротронным излучением (0,75 кДж/г)

Максимальный удельный тепловой эффект окисления микронного порошка алюминия зафиксирован после облучения при поглощенной энергии 0,75 Дж/г.

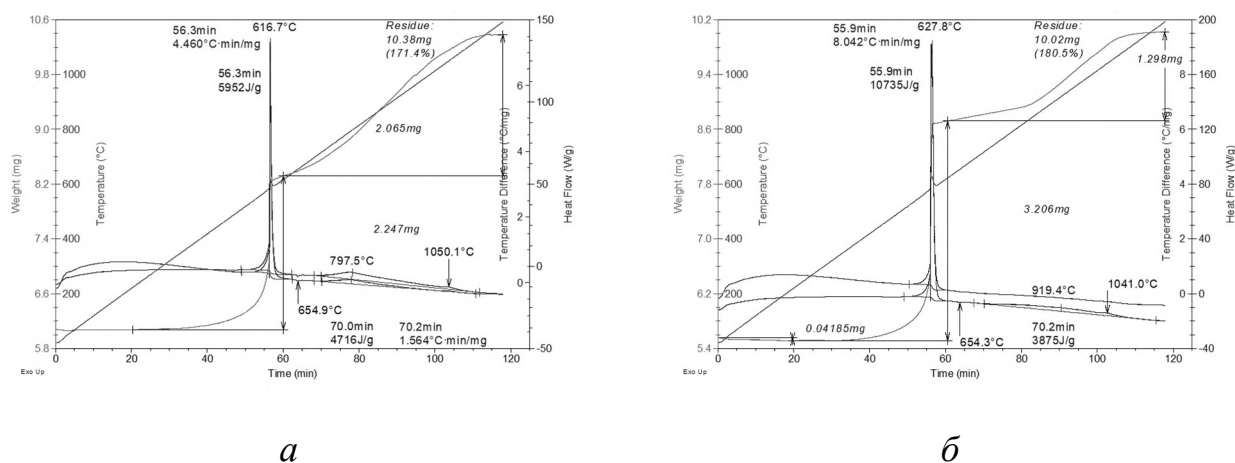


Рис. 4.2. Термограммы нанопорошка до (а) и после (б) облучения синхротронным излучением (1,00 кДж/г)

Максимальный удельный тепловой эффект окисления нанопорошка алюминия зафиксирован после облучения при поглощенной энергии 1,00 кДж/г.

Обобщенные экспериментальные результаты, полученные после обработки термограмм порошков алюминия, представлены в табл. 4.1. Удельный тепловой эффект окисления обозначен ΔH , степень окисленности образца – α .

Таблица 4.1

Энтальпия окисления и степень окисленности порошков алюминия после облучения
концентрированными потоками энергии синхротронного излучения

№	Поглощенная доза, кДж/г	Микронный порошок алюминия АСД-10		Нанопорошок алюминия	
		ΔH , кДж/г	α , %	ΔH , кДж/г	α , %
0	0	9,84	62,3	10,62	70,9
1	0,24	10,00	59,3	10,66	71,4
2	0,50	10,27	68,4	13,35	71,8
3	0,75	10,64	62,1	11,20	66,1
4	1,00	10,51	60,6	14,60	80,5
5	1,25	9,57	68,3	12,90	66,5
6	1,88	9,52	61,0	12,25	73,1
7	2,51	9,75	61,4	11,89	77,9
8	3,14	10,07	61,1	12,09	69,9
9	3,77	9,77	62,3	13,08	77,6

Согласно полученным данным, максимальный тепловой эффект окисления для микронного порошка алюминия (10,64 кДж/г) наблюдали при поглощенной дозе 0,75 кДж/г, а для нанопорошка алюминия (14,60 кДж/г) – при 1,00 кДж/г, т. е. при близких по величине поглощенных дозах излучения. Таким образом, после воздействия синхротронного излучения происходило увеличение удельного теплового эффекта окисления микронного порошка алюминия на 8,0 %, а нанопорошка алюминия на 37,4 %. Оценивая эффективность запасаения энергии, как отношение запасённой энергии к введённой, для нанопорошка алюминия её величина составляет 76,3 %. При такой же величине введённой энергии для

микронного порошка алюминия эффективность запасаения энергии составляет 65,8 %.

При увеличении поглощенной дозы характер изменения степени окисленности образца практически не коррелирует с ростом поглощенной дозы. В то же время при поглощенной дозе, соответствующей максимальному удельному тепловому эффекту, степень окисленности микронного порошка алюминия составляла 60,6 % и являлась минимальной для серии облученного микропорошка. Степень окисленности нанопорошка алюминия составляла 80,5 % и являлась максимальной для серии облученного нанопорошка алюминия.

Таким образом, при воздействии рентгеновского синхротронного излучения с длиной волны 0,6–0,8 Å на порошки алюминия происходило увеличение их удельного теплового эффекта окисления. Увеличение этого эффекта составляло 8,0 % для микронного порошка алюминия и 37,4 % для нанопорошка алюминия.

4.3. Физико-химические характеристики дисперсного железа после воздействия СВЧ-излучения

Для изучения параметров активности нано- и микропорошков железа после действия на них СВЧ-излучения были выбраны нанопорошок железа, полученный в условиях электрического взрыва проводника в среде аргона, и микронный порошок железа марки «Р-10» [198]. 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 слабоагломерированными, содержание металлического железа составляло не менее 96 мас. % в нанопорошке и 98,5 мас. % в микронном порошке. Все частицы нано- и микронного порошков с поверхности покрыты оксидной оболочкой Fe₂O₃ (рис. 4.3, а – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения,

микроскоп JEOL JEM 3010, масштаб метки 10 нм; *б* – схема строения наночастицы железа).

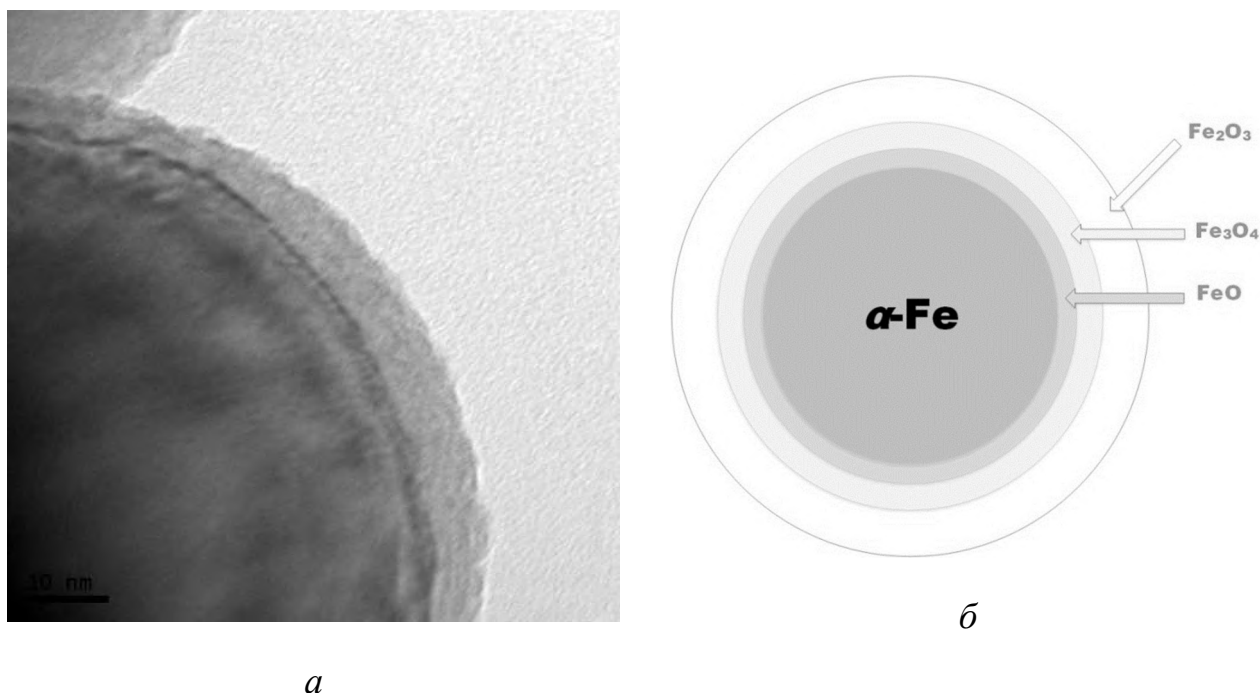


Рис. 4.3. Микрофотография (*а*) и схема строения (*б*) наночастицы железа

Облучение порошков железа проводили с применением установки и методики, как и для порошков алюминия. Для проведения экспериментов использовали излучение с частотой 9,4 ГГц и плотностью мощности 80 Вт/см², частота следования импульсов составляла 400 Гц, длительность импульса не превышала 3 мкс.

Исследование влияния СВЧ-излучения проводили с помощью дифференциального термического анализа с использованием термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Точность измерения температуры составляла 0,001 °С, а величины удельного теплового эффекта $\pm 1,8$ %. Результаты исследований приведены в табл. 3.6 (для нанопорошка железа) и 3.7 (для микронного порошка железа).

Согласно данным табл. 3.6 и 3.7, после облучения порошков железа при увеличении введенной в образец дозы наблюдали колебания значений термических параметров активности. Подобные колебания ранее наблюдали после облучения

монокристаллов галогенидов щелочных металлов электронными пучками [11]. В то же время такие выраженные немонотонные изменения термических величин нехарактерны при облучении порошков железа электронными пучками при эквивалентных введенных в образцы дозах энергии излучения [192].

Термические параметры электровзрывного нанопорошка железа после воздействия СВЧ-излучения приведены в табл. 4.2 (приложение 1, рис. 5).

Таблица 4.2

Параметры химической активности облученного СВЧ-излучением электровзрывного нанопорошка железа

№	Время облучения, с	Интегральная энергия СВЧ-излучения, кДж/г	Температура начала окисления, °С	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Степень окисленности, %	Скорость окисления, мг/мин
0	0	0	155,99	3,63	40,9	0,0604
1	4	0,31	152,04	3,66	39,6	0,0536
2	8	0,63	151,80	3,38	37,7	0,0074
3	12	0,95	150,32	3,68	41,4	0,0513
4	16	1,27	150,65	3,35	37,3	0,0200
5	20	1,60	150,01	3,28	39,9	0,0396
6	24	1,91	151,85	3,08	33,3	0,0493
7	28	2,23	156,47	3,80	34,5	0,0190
8	32	2,55	150,18	4,26	42,0	0,0570
9	36	2,87	158,75	3,46	36,8	0,0180
10	40	3,20	150,73	3,53	39,7	0,0171

Согласно данным табл. 4.2, с ростом дозы облучения значения температуры начала окисления после облучения изменялись в пределах от 150,01 до 158,75 °С, причем эти изменения носили колебательный характер. Величина удельного теплового эффекта изменялась от 3,08 до 4,26 кДж/г. Максимальное увеличение

удельного теплового эффекта, в сравнении с удельным тепловым эффектом окисления исходного нанопорошка железа, составило 17,3 % (на 628 кДж/г). В то же время значение удельного теплового эффекта окисления облученного нанопорошка железа снижалось минимально на 15,2 % (553 кДж/г). Оценивая отношение запасённой энергии к введённой для образца № 8, коэффициент запаса энергии равен 24,5 %.

В табл. 4.3 приведены параметры активности микронного порошка железа Р-10 после воздействия СВЧ-излучения (приложение 1, рис. 6).

Таблица 4.3

Параметры химической активности облученного 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, %	Скорость окисления, мг/мин
0	0	0	204,88	6,61	39,2	0,0647
1	4	0,31	252,66	6,56	38,1	0,0661
2	8	0,63	275,38	6,25	37,9	0,0865
3	12	0,95	179,23	6,13	34,5	0,0562
4	16	1,27	159,74	6,22	36,8	0,0598
5	20	1,60	200,93	6,38	39,9	0,0671
6	24	1,91	150,02	6,56	41,7	0,0520
7	28	2,23	223,55	6,12	34,3	0,0502
8	32	2,55	248,21	7,50	46,9	0,0854
9	36	2,87	198,02	5,86	35,6	0,0438
10	40	3,20	150,00	7,09	42,3	0,0752

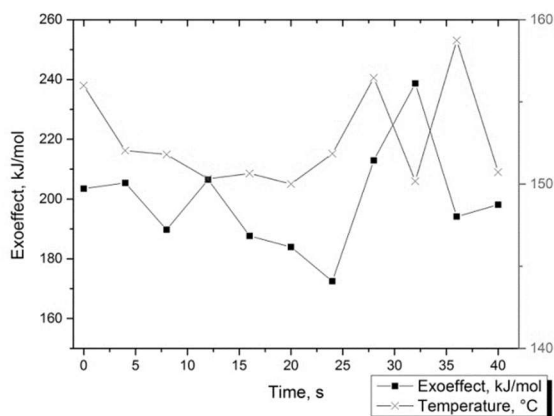
Согласно данным табл. 4.3, каждый из параметров химической активности изменялся. Температура начала окисления после воздействия СВЧ-излучения максимально увеличивалась на 70,5 °С, а уменьшалась – на 54,8 °С. Удельный

тепловой эффект окисления после действия СВЧ-излучения изменялся в диапазоне от 5,86 до 7,50 кДж/г. Увеличение удельного теплового эффекта окисления происходило максимально на 13,5 % при введенной энергии СВЧ-излучения 2,55 кДж/моль. Оценивая отношение запасённой энергии к введённой для образца № 8, коэффициент запаса энергии равен 30 %. Величина степени окисленности облученных порошков максимально различалась на 12,6 %. Согласно данным термического анализа, процесс окисления нанопорошка железа протекал в две стадии (в таблице представлен суммарный удельный тепловой эффект двух стадий), в то же время микронный порошок окислялся в одну стадию.

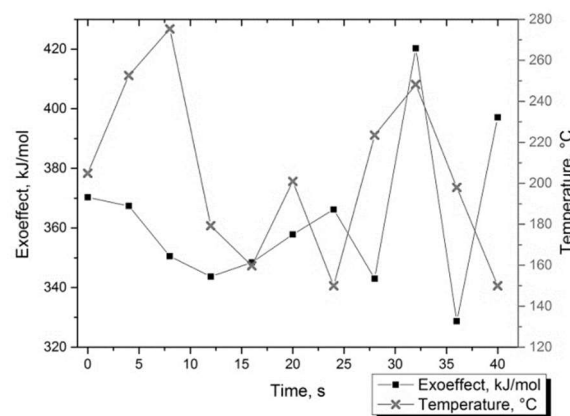
Согласно данным термического анализа, запасённая энергия в порошках железа максимально повысилась: в НП Fe на 17,3 %, в микронном порошке Fe (марка Р-10) на 13,5 %.

Таким образом, при воздействии СВЧ-излучения на порошки железа, согласно данным табл. 3.5 и 3.6, электромагнитное излучение взаимодействует с защитной оксидной оболочкой на частицах железа, что подтверждается изменением температуры начала окисления. В то же время действующее на частицу СВЧ-излучение с частотой 9,4 ГГц создает дефектную структуру, связанную с повышением запасённой энергии в порошке (подобно процессам, протекающим в порошках алюминия), но с ростом дозы облучения происходит накопление и отжиг (рекомбинация) дефектов в энергонасыщенной структуре порошков железа. При этом удельный тепловой эффект окисления нанопорошка железа примерно в ДВА раза меньше, чем тепловой эффект окисления микронного порошка железа при нагревании до 1000 °С.

Графики, отражающие зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления для нано- и микropорошка железа, приведены на рис. 4.4, а, б, соответственно.



а



б

Рис. 4.4. Зависимость величин удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления от длительности облучения нано- (а) и микропорошка железа (б)

Согласно данным, приведенным на рис. 4.4, изменение свойств носит колебательный квазипериодический характер в том смысле, что измеряемые величины при увеличении времени воздействия претерпевают как рост, так и спад, причем рост и спад чередуются.

Для нанопорошка железа установлено, что с ростом дозы облучения значения температуры начала окисления изменялись в пределах от 150,01 до 158,75 °С, причем эти изменения носили колебательный характер (рис. 4.4, а). Величина удельного теплового эффекта изменялась от 3,08 до 4,26 кДж/г. Максимальное увеличение удельного теплового эффекта, в сравнении с удельным тепловым эффектом окисления исходного нанопорошка железа, составило 17,3 % (на 628 Дж/г). В то же время значение удельного теплового эффекта окисления облученного нанопорошка железа снижалось минимально на 15,2 % (553 Дж/г). При оценке коэффициента запаса энергии как отношения запасённой энергии к введённой для образца, облучённого в течение 32 с, он равен 24,5 %.

Согласно экспериментальным данным результатов дифференциального термического анализа облученного микропорошка железа (рис. 4.4, б), каждый из параметров химической активности изменялся значительно. Коэффициент запаса энергии для образца, облучённого в течение 32 с, равен 30

%. Таким образом, действующее на частицу СВЧ-излучение с частотой 9,4 ГГц создает дефектную структуру, связанную с повышением запасённой энергии в порошке, но с ростом дозы облучения происходило накопление и отжиг (рекомбинация) дефектов в энергонасыщенной структуре порошков железа.

Наблюдаемые в работе колебательные процессы в величинах параметров активности после действия СВЧ-излучения, по-видимому, связаны как с накоплением дефектов в поверхностном слое (рис. 4.3, Fe_2O_3) и приповерхностных слоях (рис. 4.3, FeO и Fe_3O_4), так и с их отжигом в порошке.

4.4. Характеристики дисперсного алюминия после воздействия СВЧ-излучения

Облученный нанопорошок алюминия исследовали с помощью дифференциально-термического анализа для определения изменения параметров химической активности НП Al. Образцы подвергали действию СВЧ-излучения S-диапазона, длительность облучения составляла от 5 до 25 с, интервал по времени составлял 5 с. Плотность мощности излучения составляла 80 Вт/см^2 .

В табл. 4.4 представлены результаты расчета основных параметров химической активности НП Al после облучения СВЧ-излучением (приложение 1, рис. 2): температура начала окисления ($t_{\text{н.о}}$), тепловой эффект окисления (ΔH), прирост массы после окисления нанопорошка (Δm).

Таблица 4.4

Параметры химической активности НП Al после воздействия СВЧ-излучения

№	Время облучения, с	Интегральная энергия СВЧ-излучения, кДж/г	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/г	$\Delta m/m_0$, мас. %	Скорость окисления на различных стадиях окисления, мг/мин	
						I	II
0	0	0	331,35	6,74	53,7	0,0335	0,0207
1	5	4	317,89	9,12	65,4	0,0035	0,1040
2	10	8	326,57	8,37	61,6	0,1021	0,0200
3	15	12	380,85	7,64	63,5	0,0072	0,1041
4	20	16	307,93	8,26	62,2	0,0897	0,0211
5	25	20	211,00	8,03	65,2	0,0030	0,1029

На рис. 4.5, а представлена термограмма НП Al после облучения в течение 5 с, на рис. 4.5, б – в течение 25 с (обозначения: 1 – изменение массы, 2 – тепловой поток, 3 – разность температур между образцом и внутренним эталоном термоанализатора). Сравнение этих термограмм между собой является более корректным, чем сравнение с другими термограммами, так как прирост массы после окисления нанопорошка алюминия в обоих случаях составляет примерно 65 мас. %. Таким образом, при окислении примерно одинакового количества алюминия возникает существенное различие в тепловом эффекте: при более длительном облучении нанопорошка алюминия тепловой эффект снизился на 13,5 %, кроме того, температура начала окисления уменьшилась до 211 °С. Относительно необлученного порошка (образец № 0 в табл. 4.4) воздействие СВЧ-излучения приводит к снижению температуры начала окисления и к увеличению степени окисленности алюминия (прирост массы образцов № 1 и № 5 выше примерно на 12 % в сравнении с образцом № 0, а температура начала окисления ниже на 30 и 70 °С соответственно), что свидетельствует об увеличении химической активности нанопорошка алюминия.

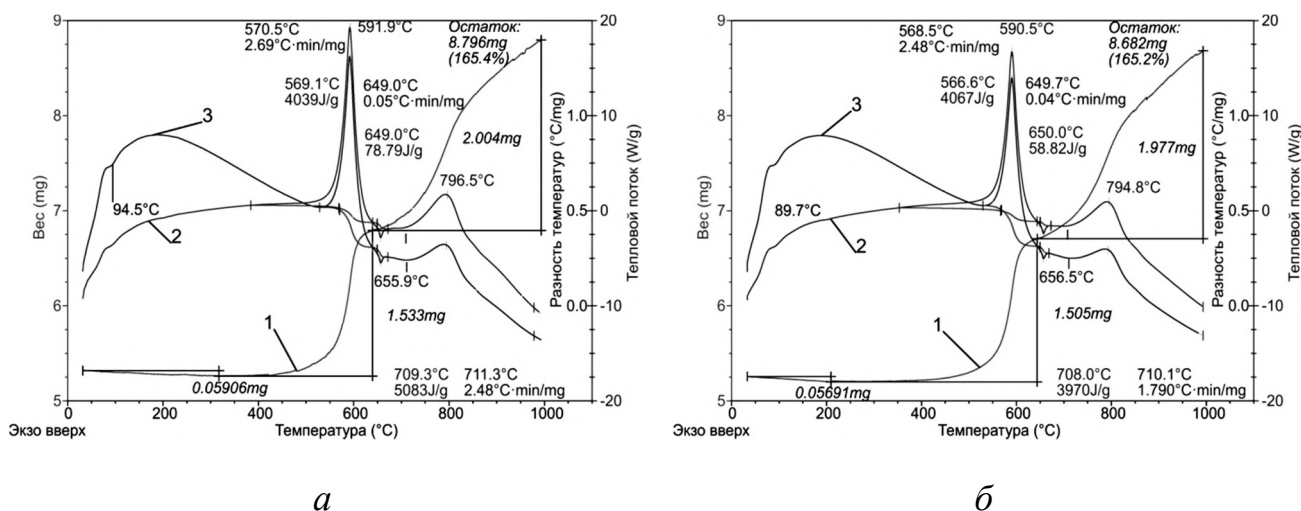


Рис. 4.5. Термограммы НП Al после воздействия СВЧ-излучения в течение 5 с (а) и 25 с (б)

Таким образом, действие СВЧ-излучения влияет на термическую стабильность нанопорошка алюминия: происходит увеличение теплового эффекта окисления на 35,1 % и уменьшение температуры начала окисления на 40 °С, т. е. химическая активность нанопорошка алюминия увеличивается по двум параметрам. Алюминий является активным металлом, особенно в порошкообразном состоянии. Микropорошки алюминия, полученные распылением расплава в кислородсодержащей среде, содержат металл с невысокой дефектностью (согласно РСА). Их стабилизация в воздухе происходит по диффузионному механизму окисления, а в случае нанопорошка алюминия на поверхности частицы формируется ДЭС по механизму создания псевдоемкости ДЭС. Подтверждением недиффузионного механизма формирования защитной пленки на поверхности наночастицы алюминия являются экспериментальные данные, свидетельствующие о снижении толщины пленки с уменьшением радиуса частиц, повышении устойчивости в воздухе при комнатной температуре, пороговых явлениях с участием нанопорошка алюминия.

Повышение скорости окисления (табл. 4.4) на второй стадии горения является следствием деструкции пассивирующей оболочки на поверхности частицы, что приводит к более свободному доступу окислителя к металлической составляющей наночастицы. Предположительным механизмом влияния СВЧ-

излучения при длительном облучении на нанопорошок алюминия является тепловой нагрев металлической составляющей наночастицы, вызывающий разрушение ДЭС на поверхности наночастицы и, как следствие, дополнительное окисление металлической составляющей, что приводит к снижению теплового эффекта окисления. Дополнительным подтверждением деструкции ДЭС и уменьшения его термической стабильности является снижение температуры начала окисления.

Увеличение запасенной энергии при действии СВЧ-излучения (9,4 ГГц, 80 Вт/см², 3 мкс, 400 Гц) относительно необлученного образца составляет максимально 1,3 раза, т. е. прирост запасенной энергии максимально составляет 35,1 % [178], что меньше величины запасенной энергии после действия электронного пучка [9, 183]. Коэффициент запаса энергии («КЗЭ») для образца № 2 равен 59,3 %.

Увеличение параметров 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. 4.5 (приложение 1, рис. 3).

Таблица 4.5

Параметры химической 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	КЗЭ, %	Степень окисленности, %	Скорость окисления на различных стадиях окисления, мг/мин	
							I	II
0	0	0	477,64	11,12	—	67,9	0,0224	0,0756
1	4	3,2	466,77	12,71	49,5	80,3	0,0216	0,1188
2	8	6,4	459,42	13,72	40,6	80,9	0,0200	0,1256

3	12	9,6	487,98	14,32	33,2	83,6	0,0242	0,1260
4	16	12,8	432,16	12,80	13,1	79,5	0,0035	0,0413
5	20	16,0	492,34	13,28	13,5	79,7	0,0245	0,1197
6	24	19,2	400,31	12,86	9,0	77,8	0,0030	0,0426
7	28	22,4	476,26	14,75	16,1	81,8	0,0232	0,1264
8	32	25,6	529,28	12,30	4,5	75,9	0,0358	0,1131
9	36	28,8	439,31	14,18	10,6	79,6	0,0192	0,1274
10	40	32,0	461,97	14,90	11,8	81,6	0,0122	0,0456

Согласно данным табл. 4.5, 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 81,6 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 марки АСД-10 приводит к увеличению его теплового эффекта окисления и степени окисленности, снижению температуры начала окисления, т. е. происходит активирование порошка.

Схематически процесс можно представить с помощью графика с двумя осями ординат: удельным тепловым эффектом окисления (Exoeffect) и температурой начала окисления (Temperature). Такое схематическое представление позволяет визуализировать данные табл. 4.5 относительно динамики изменения удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления порошка алюминия АСД-10 после СВЧ-облучения.

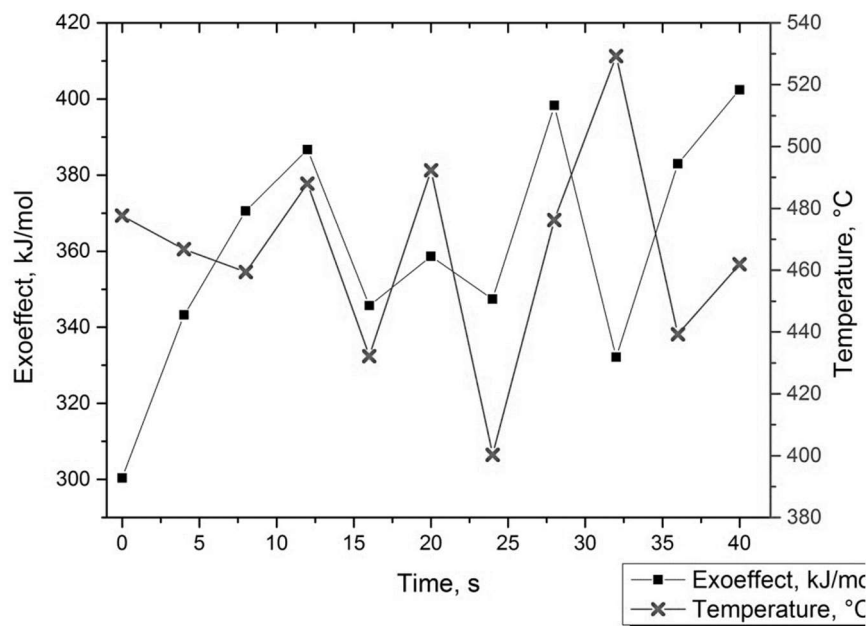


Рис. 4.6. Зависимость удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления от интегральной энергии СВЧ-излучения

Согласно графику (рис. 4.6), в целом (выпадают точки для образцов № 8 и № 9 из табл. 4.5) удельный эффект окисления и температура начала окисления изменяются симбатно. Это является наглядным доказательством увеличения химической активности вследствие запасаения энергии облучённым порошком алюминия. При монотонном увеличении введенной в образец дозы наблюдали колебания значений удельного теплового эффекта окисления и температуры начала окисления. Подобные колебания ранее наблюдали после облучения монокристаллов галогенидов щелочных металлов электронными пучками [11], что было объяснено периодическим накоплением дефектов и их отжигом.

Вместе с тем увеличение удельного теплового эффекта происходило при действии СВЧ-излучения и с другими, существенно отличающимися характеристиками излучения (2,8 ГГц, 8 кВт/см², 25 нс, 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) (приложение 1, рис. 4). Для микронного порошка характерно максимальное увеличение теплового эффекта 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 то же время увеличение удельного теплового эффекта для нанопорошка алюминия при таких параметрах облучения (2,8 ГГц, 8 кВт/см², 25 нс, 25 Гц) происходило в 1,6 раза (с 8,21 до 13,67 кДж/г) [199].

Таким образом, действие электромагнитного излучения сверхвысоких частот увеличивало тепловой эффект окисления в воздухе микро- и нанопорошков алюминия. При этом увеличение энергии воздействующего излучения (как и времени облучения) приводило к увеличению значения удельного теплового эффекта окисления.

4.5. Моделирование пороговой длительности СВЧ-импульса, взаимодействующего с дисперсным алюминием по нетепловому механизму

Для оценки теплового влияния импульсного СВЧ-излучения на порошки алюминия рассмотрен случай падения плоской электромагнитной волны на слой порошка и нагрев ею этого слоя. Амплитуда напряженности падающей волны соответствовала плотности потока мощности в эксперименте (80 Вт/см² для излучения частотой 9,4 ГГц в работе [181] и 8 кВт/см², 2,85 ГГц в работе [200]). В качестве модельного порошка выбран микронный порошок алюминия АСД-10 со следующими параметрами: среднеповерхностный диаметр частиц $d = 6,5$ мкм, толщина диэлектрического слоя $l = 0,03$ мкм и объемная доля частиц $p = 0,6$.

Длина электромагнитной волны много больше среднего диаметра частиц порошка АСД-10 (~3,2 мкм), вследствие чего волна может пройти значительно глубже в слой порошка, чем в случае сплошного металла алюминия. Таким образом, при моделировании слой порошка алюминия можно рассматривать как слой диэлектрика. Поэтому слой порошка рассматривается как пластина

диэлектрика с определенными значения магнитной и диэлектрической проницаемости. Для вычисления этих значений был использован метод эффективной среды, который применяется для описания макроскопических свойств композитных материалов из порошков металлов. Метод эффективной среды позволяет вычислить усредненные эффективные характеристики ε_{eff} и μ_{eff} . Например, значение ε_{eff} определяется следующим образом [201]:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{V} \int_V D(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) E(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \varepsilon_{\text{eff}} E_0,$$

где $\langle D \rangle$ – электрическая индукция, усредненная по объему V частицы, E_0 – напряженность внешнего электрического поля, $D(\mathbf{r})$, $E(\mathbf{r})$, $\varepsilon(\mathbf{r})$ – локальные значения электрической индукции, напряженности электрического поля и диэлектрической проницаемости, аналогично определяется μ_{eff} .

Для расчетов необходимых эффективных (расчётных) параметров порошков металла были взяты уравнения из работы [202], т. к. в работе учитывали влияние оксидной пленки на эффективные параметры:

$$p \frac{\mu_p - \mu_{\text{eff}}}{\mu_p + 2\mu_{\text{eff}}} + (1-p) \frac{\mu_g - \mu_{\text{eff}}}{\mu_g + 2\mu_{\text{eff}}} = 0, \quad (1)$$

$$p \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + (1-p) \frac{\varepsilon_g - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_g + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0. \quad (2)$$

Значения μ_{eff} и ε_{eff} находим через решение уравнений (1) и (2). Тогда:

$$\mu_p = \mu_0 F_0, \quad \varepsilon_p = \varepsilon_2 F_2^\varepsilon, \quad (3)$$

$$F_2^\varepsilon = 2 \frac{1 - (r_1/r_2)^3 F_1^\varepsilon}{2 + (r_1/r_2)^3 F_1^\varepsilon}, \quad F_1^\varepsilon = 2 \frac{1 - (\varepsilon_1/\varepsilon_2) F_0}{2 + (\varepsilon_1/\varepsilon_2) F_0}, \quad (4)$$

$$F_0(y) = 2 \frac{-y \cos y + \sin y}{y \cos y - \sin y + y^2 \sin y}. \quad (5)$$

Для высокопроводящих немагнитных металлов

$$y = (1 + i)r_1 / \delta, \delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \sigma \mu_0}}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_1 = i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (7)$$

Здесь r_1 – радиус металлического ядра частицы, r_2 – радиус частицы, ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости металлического ядра и оксидной пленки, ε_g и μ_g – диэлектрическая и магнитная проницаемость газовой среды порошка, δ – глубина скин-слоя металлического ядра, ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные, σ – коэффициент электропроводимости металлического ядра, ω – частота электромагнитного поля. Комплексная диэлектрическая проницаемость для частицы алюминия, покрытой Al_2O_3 , была выбрана равной $\varepsilon_2 = 10 + 0.01i$ [203].

По выражениям (1)–(7) были рассчитаны эффективные параметры (табл. 4.6) для порошка при заданных частотах.

Таблица 4.6

Расчётные значения величин диэлектрической и магнитной проницаемостей порошка алюминия ASD-10 при различных частотах

Параметр	Частота СВЧ-излучения, ГГц	
	2,85	9,40
μ_{eff}	0,49+0,0i	0,37+0,14i
ε_{eff}	777,80+0,8i	777,84+0,94i

Из сопоставления данных табл. 4.6 следует, что наибольший вклад в нагрев среды вносит электрическая составляющая поля. Вместе с тем, согласно данным табл. 4.6, для частот 2,85 и 9,4 ГГц значение коэффициента ε_{eff} практически одинаково. Следовательно, при обработке микронного порошка алюминия АСД-10

СВЧ-излучением этого частотного диапазона интенсивность нагрева порошка будет одинакова.

Для моделирования распределения электромагнитного поля вдоль облучаемого образца принимали толщину слоя порошка $\sim \frac{\lambda}{4}$, расположенного перпендикулярно вектору облучения, т. к. в таком случае нагрев вдоль всего поля будет равномерным.

Решение волновой функции для излучения, падающего ($z < 0$) на слой порошка, состоит из суммы двух функций – падающей и отраженной [201].

$$h_y = h_0 \exp(-i\omega t + ik_0 z) + h_r \exp(-i\omega t - ik_0 z),$$

$$e_x = e_0 \exp(-i\omega t + ik_0 z) - e_r \exp(-i\omega t - ik_0 z),$$

$$\text{где } k_0 = \omega/c.$$

За слоем порошка ($z > d$) есть только прошедшая волна:

$$h_y = h_T \exp(-i\omega t + ik_0 z), \quad e_x = e_t \exp(-i\omega t + ik_0 z).$$

Внутри слоя порошка ($0 < z < d$) решением является суперпозиция волн, идущих в прямом и обратном направлении:

$$h_y = h_1 \exp(-i\omega t + ikz) + h_2 \exp(-i\omega t - ik(z - d)),$$

$$e_x = e_1 \exp(-i\omega t + ikz) - e_2 \exp(-i\omega t - ik_0 z),$$

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_{eff} \mu_{eff}}.$$

Амплитуды электрических и магнитных полей связаны следующим образом

$$e_1 = \frac{\mu\omega}{ck} h_1, \quad e_2 = -\frac{\mu\omega}{ck} h_2.$$

Из перечисленных выше соотношений получим соотношения для падающих и отраженных волн в слое:

$$h_1 = \frac{2h_0(1 + \mu\omega/ck)}{(1 + \mu\omega/ck)^2 - (1 - \mu\omega/ck)^2 \exp(2ikd)},$$

$$h_2 = - \frac{2h_0(1-\mu\omega/c) \exp(ikd)}{(1+\mu\omega/c)^2 - (1-\mu\omega/c)^2 \exp(2ikd)}.$$

Из полученных зависимостей распределения поля вдоль слоя порошка можно вычислить зависимость удельного тепловыделения по следующему выражению:

$$Q = Q_e + Q_h = \frac{\omega}{8\pi} (\varepsilon'' |\mathbf{e}|^2 + \mu'' |\mathbf{h}|^2).$$

При помощи метода разностных схем [204] было рассчитано температурное распределение вдоль слоя порошка после облучения двумя видами импульсов: 9,4 ГГц длительностью 3 мкс (рис. 4.7, а) и 2,85 ГГц длительностью 25 нс (рис. 4.8, а). Для равномерного распределения температур вдоль слоя его толщина была выбрана равной четверти волны для каждого случая (0,44 и 1,27 мм, соответственно). На границе слоя было установлено граничное условие по температуре $T_{\text{гр}}=20^\circ\text{C}$.

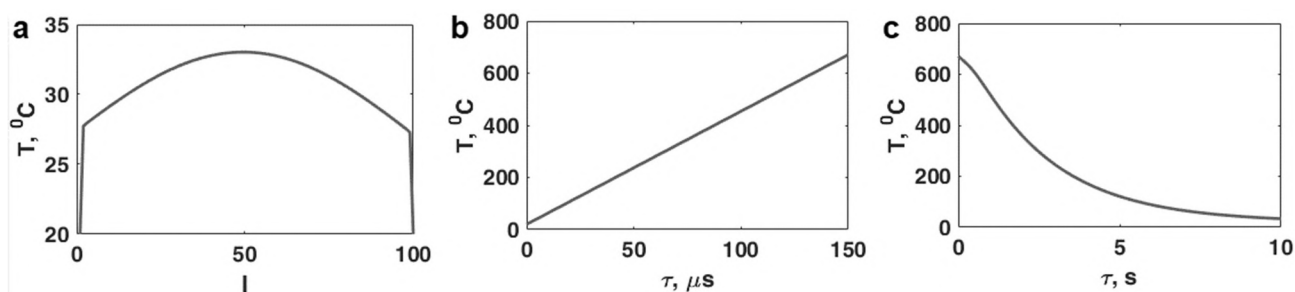


Рис. 4.7. Результаты моделирования для 9,4 ГГц (трехсантиметрового диапазона частот): а) распределение температуры вдоль четвертьволнового слоя нанопорошка; б) зависимость температуры от длительности импульса; в) зависимость температуры от времени при отсутствии облучения

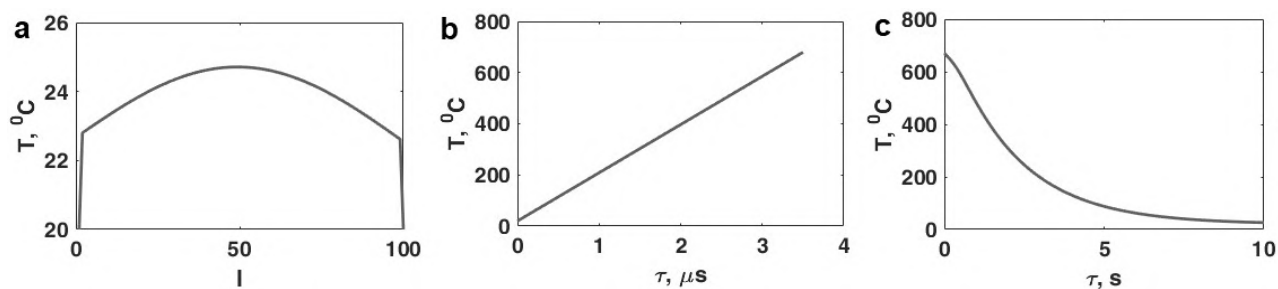


Рис. 4.8. Результаты моделирования для 2,85 ГГц (десятисантиметрового диапазона частот): а) распределение температуры вдоль четвертьволнового слоя нанопорошка; б) зависимость температуры от длительности импульса; в) зависимость температуры от времени при отсутствии облучения

Из рис. 4.7, б и 4.8, б видно, что длительность импульса не должна превышать 150 мкс для трехсантиметрового диапазона (9,4 ГГц) и 3 мкс для десятисантиметрового диапазона (2,85 ГГц). При большей длительности температура порошка достигнет температуры плавления алюминия, что приведет порошок к спеканию. Таким образом, эта длительность импульсов является границей протекания нетепловых процессов при действии импульсного СВЧ-излучения S-диапазона. Безусловно, процессы нетепловой природы в частицах порошка могут протекать и при большей длине импульса, но вследствие нагревания порошка, его плавления и спекания процессы нетепловой природы не будут проявляться. На рис. 4.7, в и 4.8, в показано характерное время остывания порошка алюминия, оно не превышает нескольких секунд.

Согласно теоретически полученным оценкам, при облучении СВЧ-излучением частотой 2,85 ГГц и длительностью импульса 25 нс отсутствует значительный тепловой нагрев порошка, т. е. отжига порошка в процессе облучения не происходит. При такой длине импульса в порошке возможно протекание нетепловых процессов, что и объясняет изменение термохимических параметров порошка алюминия после воздействия излучения. При длительности импульса 3 мкс в порошке АСД-10 начинает проявляться эффект нагрева порошка СВЧ-излучением, т. е. начинается термический отжиг порошка. Это хорошо согласуется с экспериментально полученными данными.

Согласно полученным экспериментальным результатам, при длительности импульса 3 мкс и частоте излучения 9,4 ГГц происходит увеличение реакционной способности микронного порошка алюминия. При таком режиме воздействия значительный тепловой нагрев, согласно разработанной физико-математической модели, не происходит.

Исходя из сопоставления результатов моделирования с экспериментальными результатами по действию СВЧ-излучения на порошки алюминия, для улучшения физико-химических свойств микронного порошка алюминия наиболее эффективным является кратковременное импульсное облучение. При увеличении длительности СВЧ-импульсов и времени облучения происходит нагревание и термический отжиг частиц алюминия, и тепловые процессы плавления и спекания начинают преобладать над нетепловыми процессами, что и было обнаружено экспериментально и объясняет ранее полученные результаты [200].

4.6. Выводы по главе 4

1. Облучение микро- и нанопорошков алюминия рентгеновским излучением синхротрона ($\lambda = 0,6\text{--}0,8 \text{ \AA}$) увеличивало удельный тепловой эффект окисления микронного порошка алюминия на 8,0 % (увеличился на $\sim 796 \text{ Дж/г}$) и нанопорошка алюминия – на 37,4 % (увеличился на $\sim 3981 \text{ Дж/г}$).

2. Действие СВЧ-излучения на НП Al увеличивает запасенную энергию в порошке, в результате чего удельный тепловой эффект окисления максимально возрастал на 35,1 % при параметрах излучения 9,4 ГГц, 80 Вт/см^2 , 3 мкс, 400 Гц и на 66,4 % при параметрах излучения 2,8 ГГц, 8 кВт/см^2 , 25 нс, 25 Гц, что является значительным экспериментальным результатом активирования НП Al. Повышение удельного теплового эффекта окисления связано с запасённой энергией в порошке и повышением заряда двойного электрического слоя наночастицы за счёт

ионизационных процессов в металле при действии СВЧ-излучения (напряженность поля до 300 кВ/м).

3. Значительное повышение удельного теплового эффекта окисления установлено после действия СВЧ-излучения (2,8 ГГц, 8 кВт/см², 25 нс, 25 Гц) микронных порошков алюминия: в 1,5 раза для АСД-6, в 2,5 раза для АСД-6М, в 1,9 раза для АСД-8, в 1,4 раза для АСД-10. Это, наиболее вероятно, также связано с процессами накопления заряда в ДЭС частицы алюминия.

4. Максимальный удельный тепловой эффект окисления НП Fe (4,26 кДж/г) наблюдался после действия СВЧ-излучения в течение 32 с. Превышение удельного теплового эффекта окисления в сравнении с необлученным НП Fe (3,63 кДж/г) составляло 17,3 %. Повышение удельного теплового эффекта окисления достигает максимума 17,3 %, и при дальнейшем облучении тепловой эффект снижается. Это связано с более высокой электропроводностью оксидов железа в сравнении с оксидом алюминия, что препятствует накоплению значительных по величине зарядов в ДЭС.

5. Облучение микронного порошка железа (марки Р-10) СВЧ-излучением привело к максимальному увеличению энтальпии его окисления до 3,61 кДж/г, т. е. на 13,5 %, что также связано с высокой проводимостью оксидов железа, препятствующей значительному накоплению зарядов в ДЭС.

6. При увеличении длительности СВЧ-импульсов и времени облучения происходит тепловой нагрев и отжиг защитной оболочки на поверхности частиц алюминия, что приводит к снижению удельного теплового эффекта окисления.

Глава 5. Закономерности изменения структурно-энергетического состояния дисперсных металлов вследствие облучения

Ранее в диссертации рассчитано (глава 2, пункт 2.1.3), что величина запасенной энергии в форме механических напряжений кристаллической решетки в НП Al составляет 769,5 Дж/моль, или $\sim 0,77$ кДж/моль. Исследование образцов нанопорошка алюминия, подвергнутых воздействию высокоэнергетических излучений, позволило установить, что после действия СВЧ-излучения величина запасённой энергии напряженно-деформированного состояния составляет $\sim 0,91$ кДж/моль, а после действия электронного пучка $\sim 0,53$ кДж/моль. Следовательно, в напряженно-деформированном состоянии нельзя накопить запасенную энергию значительной величины, и механизмы накопления энергии не связаны с механическими напряжениями. Также в пункте 4.5 показано, что используемые в работе режимы СВЧ-воздействия не вызывают теплового нагрева облучаемого порошка алюминия, что указывает на нетепловую природу протекающих процессов.

5.1. Нетепловой механизм действия СВЧ-излучения на порошки алюминия, формирования и стабилизации энергонасыщенного состояния

Для образцов облучённого микронного порошка АСД-10 (табл. 4.5, п. 4.4) выполнен дифференциальный термический анализ в среде аргона, который теоретически позволяет изучить тепловые процессы, протекающие в порошке в отсутствии газа-окислителя. На практике это осложняется повышенными хемосорбционными свойствами порошков алюминия и наличием примесей в аргоне.

На рис. 5.1 представлена термограмма порошка исходного АСД-10, скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – аргон.

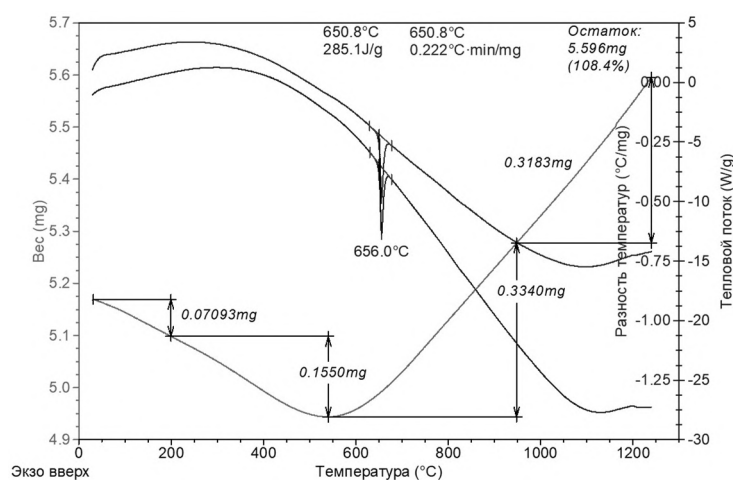
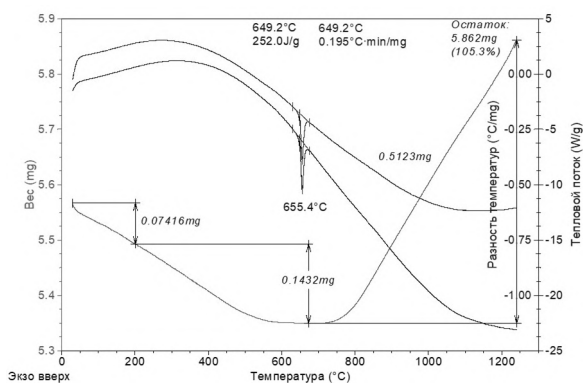
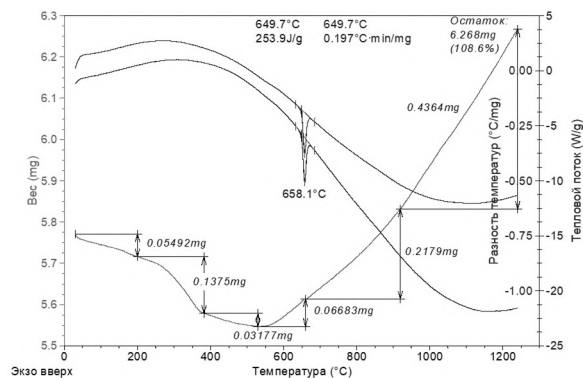


Рис. 5.1. Термограмма порошка АСД-10 в среде аргона, скорость нагрева 10 °С/мин

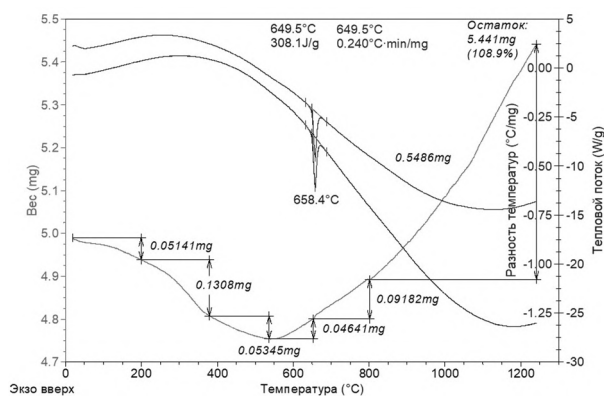
Согласно данным термического анализа, явно выраженный (как при нагревании в воздухе) экзотермический эффект на термограмме отсутствует. При нагревании до ~ 550 °С происходит непрерывное уменьшение массы образца, что свидетельствует о десорбции сорбированных газов с поверхности частицы, а также о возможном разложении гидроксидов и оксигидроксидов, имеющих на поверхности частиц. Общее уменьшение массы образца составляет 4,37 %. При последующем нагревании выше 550 °С реально происходит непрерывный рост массы образца, что является следствием медленного окисления порошка алюминия за счёт примесей кислорода, азота, воды в аргоне. На рис. 5.2, а–г представлены термограммы в аргоне для образцов № 1–4 из табл. 5.1.



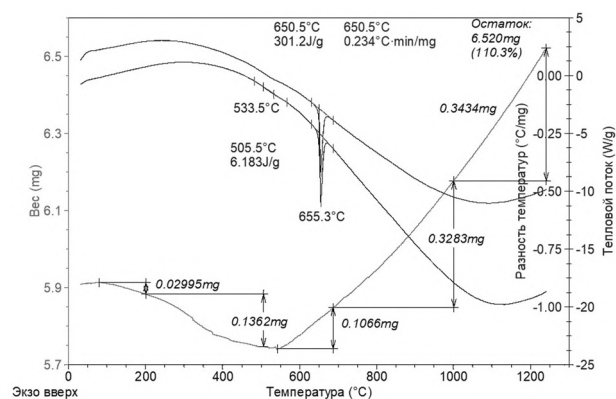
а



б



6



2

Рис. 5.2. Термограммы микронного порошка алюминия в среде аргона после СВЧ-облучения: 4 с (а), 8 с (б), 12 с (в), 16 с (г). Скорость нагрева 10 °С/мин.

Результаты термического анализа в среде аргона образцов порошка АСД-10 (рис. 5.2, а–г) представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

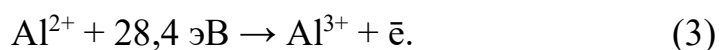
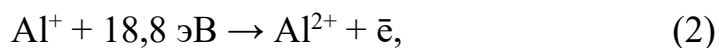
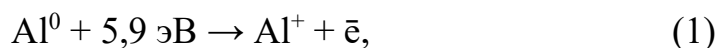
Параметры химической активности облучённого СВЧ излучением порошка алюминия АСД-10 по результатам его дифференциального термического анализа в среде аргона

№	Время облучения, с	Температура начала окисления, °С	Уменьшение массы до начала окисления, мас. %	Прирост массы, мас. %	Максимальная скорость окисления, мг/мин
0	0	539,52	4,37	8,4	0,132
1	4	693,40	3,90	5,3	0,180
2	8	532,11	3,88	8,6	0,166
3	12	540,09	4,71	8,9	0,153
4	16	543,93	2,81	10,3	0,196

Согласно данным ДТА (рис. 5.1, 5.2, табл. 4.7), выраженные экзотермические эффекты при нагревании порошка АСД-10 в аргоне не зафиксированы. Это

свидетельствует о том, что запасённая энергия излучения сохраняется не в виде напряжённо-деформированного состояния кристаллической решётки, а также не в виде точечных дефектов типа Шоттки, Френкеля и т. п. Так как подобные типы дефектов при рекомбинации вследствие нагревания привели бы к появлению выраженных экзотермических эффектов на графике зависимости ДСК. Вместе с тем такие типы дефектов традиционно рассматриваются как существенные для ионных кристаллов и неметаллических материалов, так как для металлов они редки [92]. Вместе с тем вследствие высокой дисперсности порошков в них высоко развита поверхность, обладающая высоко кривизной и таким образом сама являющаяся своего рода дефектом. В то же время увеличение массы образца при нагревании до 1250 °С составляло максимально 10,3 мас. % (образец № 4, табл. 4.7). Прирост массы свидетельствует о том, что порошок алюминия представляет собой высокоэффективный газопоглотитель даже при незначительном парциальном давлении примесных газов в аргоне, что соответствует литературным данным [205]. Также для облучённых образцов характерно увеличение скорости окисления: с 0,132 до 0,196 мг/мин (на 48 %). В целом это соответствует увеличению реакционной способности порошка алюминия после облучения вследствие наличия запасённой энергии. Таким образом, наиболее вероятным представляется следующий механизм запасаения энергии.

При действии высокоэнергетического излучения наиболее вероятно протекание следующих процессов с участием электронов [206]:



При действии СВЧ-излучения на поверхности наночастиц индуцируются электрические потенциалы, разность которых приводит к межчастичному электрическому пробое и также к образованию электронных лавин 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 « $\text{Al}^+ + \bar{e}$ » число пар в 1 моль вещества составляет $2,8 \cdot 10^{22}$ (4,6 % в 1 моль), для « $\text{Al}^{2+} + 2\bar{e}$ » – $8,9 \cdot 10^{21}$ (1,4 % в 1 моль), для « $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$ » – $5,9 \cdot 10^{21}$ (0,9 % в 1 моль). Иону алюминия Al^{3+} соответствует электронная конфигурация $3s^0 3p^0$, у которой внешним является завершённый второй уровень, а на третьем энергетическом уровне нет электронов. Такой ион алюминия более устойчив [207], чем ионы Al^+ и Al^{2+} , электронная конфигурация которых $3s^2 3p^0$ и $3s^1 3p^0$, соответственно. Феноменологический физико-химический механизм действия высокоэнергетического излучения на порошки алюминия состоит из следующих стадий [200]:

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

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^- : $Al^0 + O_2 \rightarrow Al-O-O^-$), образуя на поверхности отрицательно заряженный слой и обеспечивая зарядовую нейтральность частиц – образование двойного электрического слоя « $N \cdot Al^{n+}$ – пассивирующая оболочка частицы – $N \cdot OH^-/O_2^-$ ».

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).

Для действия СВЧ, несмотря на то, что энергия СВЧ-кванта много меньше потенциалов ионизации (а также работы выхода электрона), процесс возможен в случае многофотонной ионизации вследствие высокой плотности мощности излучения (до 8 кВт/см²). Процессы многофотонной ионизации (ионизация или фотоэффект при энергии падающих квантов много меньше работы выхода электрона) теоретически разработаны и экспериментально исследованы в работах [208–210]. Учитывая, что напряженность поля используемого СВЧ-излучения составляла ~ 300 кВ/м, возможен также процесс полевой ионизации (автоионизации) [211], приводящий к зарядению металлической составляющей частиц порошка. Очевидно, что подобный механизм запасания и релаксации энергии будет иметь место и в случае действия синхротронного излучения (энергия квантов до 20 кэВ), а также при облучении порошков алюминия потоками ускоренных электронов.

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).

5.2. Влияние гамма-облучения на термохимические свойства микронных порошков алюминия

В предыдущем параграфе (5.1) предложен нетепловой механизм увеличения удельной теплоты окисления порошков металлов вследствие высокоэнергетических излучений. Данный механизм хорошо объясняет формирование структурно-энергетического состояния с запасённой энергией. Одним из практических выводов из 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 – изотоп Co^{60} : 1,17 и 1,33 МэВ, интенсивность излучения 0,05 Мрад/с. Образцы микронных порошков облучали в тонком слое толщиной ~ 2 мм в конвертах из алюминиевой фольги толщиной 8 мкм, облучение проводили на всю глубину порошка. Дозу облучения определяли с помощью стандартной методики по потемнению дозиметрической пленки. При облучении температура поверхности образца не превышала 40 °С.

До и после облучения образцы были подвергнуты дифференциальному термическому анализу при нагревании в воздухе, по результатам которого были рассчитаны параметры активности. В табл. 5.2 приведена температура начала окисления в зависимости от дозы облучения.

Таблица 5.2

Температура начала окисления микронных порошков алюминия после гамма-облучения

Вид порошка	$t_{\text{но}},\text{ }^{\circ}\text{C}$						Максимально снизилась, $\Delta t_{\text{но}},\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Доза γ -облучения, Мрад						
	0	1	2	4	8	10	
АСД-6	550	460	530	548	549	460	90
АСД-6М	530	445	475	510	524	475	85

С увеличением дозы гамма-облучения температура начала окисления порошков снижалась (табл. 5.2): максимальное снижение происходило для АСД-6 и составило 90°C . Максимальное снижение для обоих образцов наблюдалось при облучении дозой 1 Мрад. При общей тенденции к снижению температуры начала окисления после γ -облучения при некоторых дозах облучения происходил отжиг дефектов в защитной пленке и повышение ее термостабильности. Таким образом, гамма-излучение взаимодействует с оксидной оболочкой частиц микропорошков, в основном снижая ее температурную устойчивость при нагревании порошков в воздухе. Величины тепловых эффектов окисления образцов микропорошков алюминия до и после воздействия гамма-излучения приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

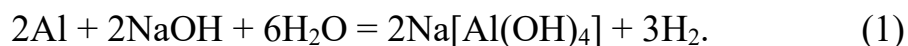
Удельный тепловой эффект окисления микронных порошков алюминия после действия гамма-излучения

Вид порошка	ΔH , кДж/г						Повышение максимальное ΔH_{max} , кДж/г
	Доза γ -облучения, Мрад						
	0	1	2	4	8	10	
АСД-6	4,36	7,75	5,49	10,27	4,47	11,75	7,38
АСД-6М	4,48	4,103	4,18	4,18	3,14	9,66	5,18

С ростом дозы облучения (табл. 5.3) тепловой эффект окисления микропорошка АСД-6 возрастал, достигая максимального значения после облучения дозой 10 Мрад (11,75 кДж/г). В то же время после облучения тепловой эффект окисления микропорошка алюминия АСД-6М уменьшался за исключением дозы облучения 10 рад, после действия которой тепловой эффект повысился на 5,18 кДж/г. Таким образом, предложенный в предыдущем параграфе механизм увеличения удельного теплового эффекта окисления после воздействия высокоэнергетических излучений подтверждён экспериментально.

5.3. Восстановление алюминия в оксидной оболочке наночастицы под действием высокоэнергетического излучения

Содержание металлического алюминия в образцах порошка Al после энергетического воздействия определяли при помощи волюмометрического метода по объему водорода [212], выделившегося при взаимодействии навески порошка с раствором щелочи по реакции:



Раствор в колбе Вюрца $V = 100$ мл содержал NaOH концентрацией 0,2 М на фоне насыщенного раствора NaCl (использован для снижения влияния растворимости H_2 в растворе на результаты измерений). Измеренный объем H_2 корректировали с учетом давления насыщенных паров воды, приводили к нормальным условиям и использовали для расчета содержания металлического Al.

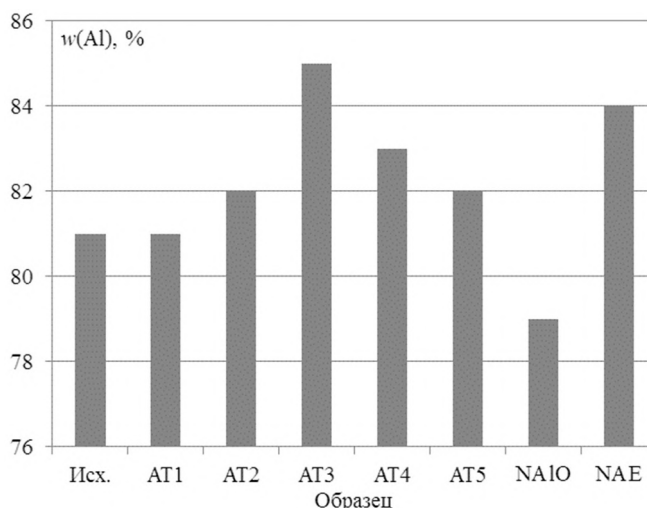


Рис. 5.3. Среднее содержание металлического Al в образцах (мас. %) по данным волюмометрического анализа. Исх. – необлучённый НП Al, AT1-AT5-после СВЧ-воздействия, NA10 – отождённый, NAE – после воздействия электронного пучка

Из полученных данных (рис. 5.3, массы навесок 15–25 мг, трёхкратное повторение) следует, что после воздействия СВЧ-излучения и электронного пучка содержание металлического Al выше, чем в необлученном и отождённом образцах нанопорошка алюминия. Наибольший эффект получен при действии СВЧ-излучения (рис. 5.3, образец AT-3). Этот эффект обусловлен восстановлением оксида Al в составе оксидно-гидроксидной оболочки наночастиц Al до металла.

Оценка величины прироста удельного теплового эффекта окисления вследствие окисления восстановленного алюминия даёт следующие значения: для облученного СВЧ-излучением 13,6 %, для облучённого электронным пучком 10,3 %. Таким образом, при нагревании порошка окисление восстановленного алюминия в пассивирующей оболочке приводит к дополнительному тепловыделению ($\sim 1,2$ кДж/г).

Образование дополнительного количества металлического алюминия при воздействии СВЧ-излучения высокой мощности на НП Al за счет восстановления 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 характеризовался высокой степенью аморфизации и состоял из двух основных фаз – бёмита $AlOOH$ (PDF 211307) и γ - Al_2O_3 (PDF 100425), присутствующих в сопоставимых количествах.

Содержание связанной воды в контрольном образце составляло в среднем 15 мас. %. При линейном нагревании облученного образца гидроксида Al на термограммах зафиксирован эндоэффект при ~ 656 °C, обусловленный плавлением алюминия. Такой эндоэффект отсутствует на термограммах необлученного образца. Пониженная температура плавления металла, по сравнению со стандартным значением (660 °C), свидетельствует о присутствии алюминия в образце в виде наночастиц или кластеров.

Данные рентгенофазового анализа образца гидроксида Al после облучения также свидетельствуют о присутствии в нем следовых количеств металлического алюминия (рис. 5.4).

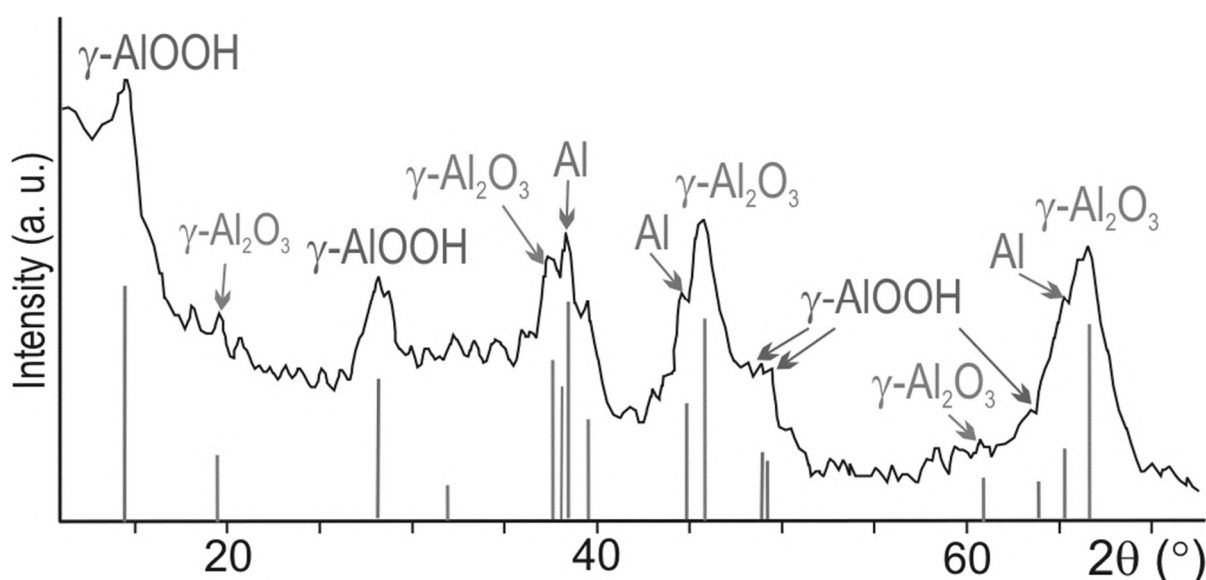


Рис. 5.4. Дифрактограмма образца бёмита после воздействия СВЧ-излучения

Необходимо отметить, что в результате воздействия СВЧ-излучения происходит уменьшение содержания связанной воды в образцах в среднем на 4 мас. % за счет разложения бёмита. Тем не менее после воздействия излучения образцы содержат значительную долю бёмита. Следовательно, разогревание образца при действии излучения было незначительным, его температура, при которой начинается интенсивное разложение бёмита в условиях ДТА, не достигала 400 °C.

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. 5.5).

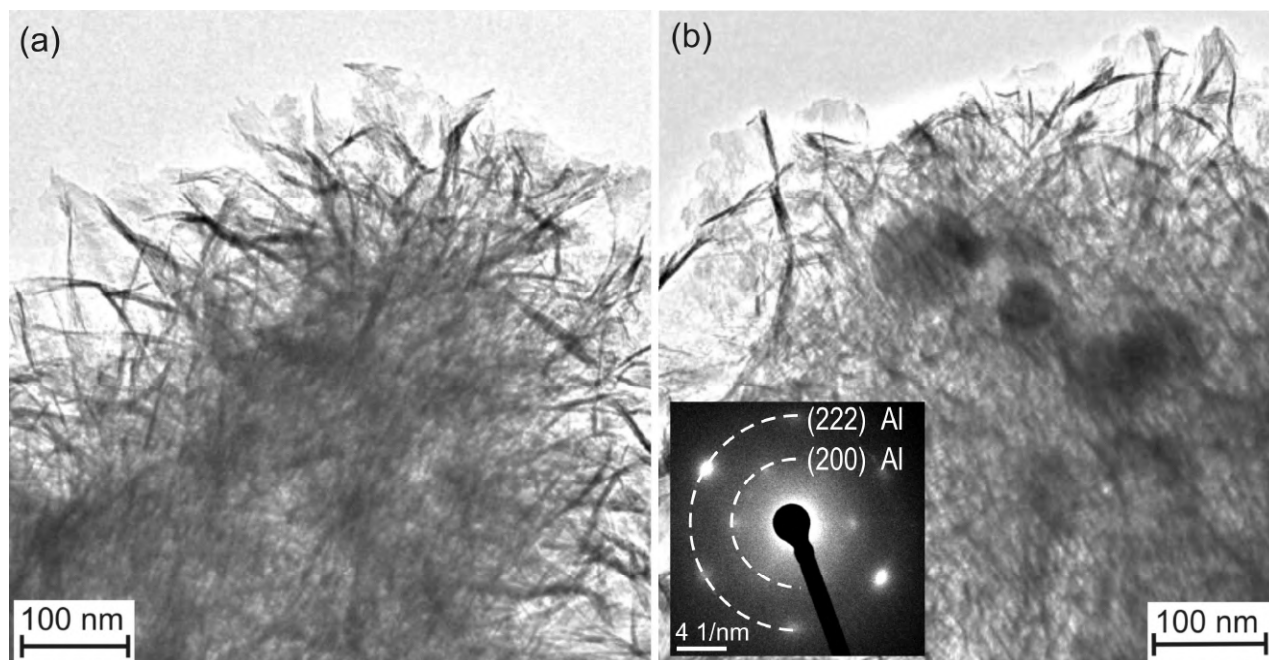
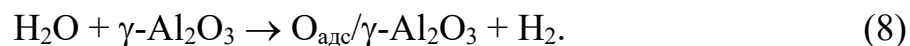


Рис. 5.5. Микрофотографии образца бёмита – результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения до (a) и после (b) СВЧ-облучения

Образование металлического алюминия при воздействии СВЧ-излучения на систему «бёмит– γ - Al_2O_3 » объясняется следующим образом. При воздействии на систему СВЧ-излучения высокой мощности происходит разложение адсорбированной и конституционной воды по возможным схемам:



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 $=\text{Al}-\text{O}-\text{H} \rightarrow =\text{Al}-\text{O} + \text{H}$ 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).

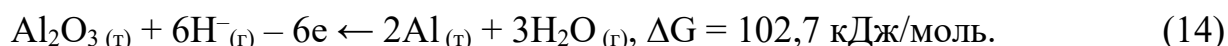
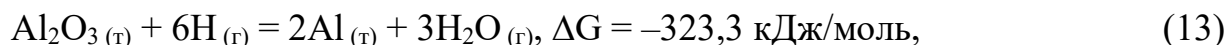
В реакциях (6), (7) помимо атомарного водорода и гидрид-иона, которые могут участвовать в восстановлении ионов Al^{3+} , образуются OH-радикалы, являющиеся по своей природе окислителями. Далее они вступают в реакции рекомбинации или взаимодействуют с колебательно-возбужденными молекулами воды по цепному механизму в соответствии со схемами:



Очевидно, что скорость процессов с участием радикалов намного выше, чем скорость окислительно-восстановительной реакции с участием диффузионно-неподвижных ионов Al^{3+} , находящихся в узлах кристаллической решетки гидроксида Al. Кроме того, разложение молекул воды в конденсированной среде характеризуется повышением степени локализации актов распада-рекомбинации радикалов и снижением энергии активации, а следовательно, значительным снижением вероятности реакции восстановления ионов Al^{3+} . С учетом этого наиболее вероятным процессом образования восстановителя в рассматриваемой системе следует считать процесс (8), в котором ионы окислителя (кислорода), формирующиеся при разложении воды параллельно с образованием водорода, связываются твердой фазой.

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





Из анализа уравнений (12)–(14) следует, что термодинамически вероятным при стандартной температуре является процесс восстановления с участием атомарного водорода. Восстановление металлов из различных оксидов при действии СВЧ-излучения в виде включений в этих оксидах наблюдалось и в работах других исследователей [213].

Таким образом, экспериментально установлено восстановление алюминия в оксидной оболочке наночастиц алюминия после действия СВЧ-излучения и электронного пучка.

5.4. Эквивалентные электрические схемы строения частицы алюминия с запасённой энергией и процессов релаксации

При действии излучения, согласно ранее предложенной феноменологической модели, на поверхности частиц алюминия после процессов ионизации металлического ядра происходит электростатическая зарядовая компенсация сорбируемыми поверхностью ионами и OH^- -радикалами. Схематически этот процесс представлен на рис. 5.6.



Рис. 5.6. Схема накопления OH^- -групп на поверхности защитной оболочки частицы вследствие диссоциации воды и диффузии протонов в частицу

Для экспериментального подтверждения этой схемы определяли концентрацию водорода в нанопорошках алюминия методом экстракции в среде инертного газа [214, 215] 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. %).

Таким образом, на поверхности частицы формируется двойной электрический слой, в котором запасается энергия в форме разделённых зарядов состояний. Структуру «металлическое заряженное ядро – диэлектрическая оболочка – сорбированные ионы» можно схематически представить в виде эквивалентной электрической схемы (рис. 5.5), в которой общая ёмкость двойного электрического слоя C_1 состоит из двух компонент: истинной электрической ёмкости и псевдоёмкости [6]. В процессе разрушения оксидной оболочки частицы при горении (окислении) релаксация запасённой в виде разделённых зарядов энергии будет протекать по механизму джоулева нагрева. Эквивалентная электрическая схема, соответствующая такому процессу, приведена на рис. 5.7.



Рис. 5.7. Эквивалентная электрическая схема состояния с разделёнными зарядами (а) и процесса разрушения состояния – «замыкания» (б)

Таким образом, общее энерговыделение Q при окислении частицы будет определяться как сумма теплоты химической реакции Q_r и теплоты джоулева нагрева Q_J при релаксации зарядового состояния: $Q = Q_r + Q_J$. Используя известное выражение для джоулева нагрева ($Q_J = I^2 R \Delta \tau$), формулу связи

сопротивления с геометрическими характеристиками проводника ($R = \frac{l}{S} \rho$) и определение силы тока ($I = \frac{\Delta q}{\Delta \tau}$), получим следующее выражение:

$$Q = Q_r + \frac{4}{\pi} \frac{(\Delta q)^2}{\Delta \tau} \cdot \frac{l}{d^2} \cdot \rho,$$

где Δq – накопленный заряд, $\Delta \tau$ – время протекания заряда, l – толщина оксидной плёнки на поверхности частицы, d – диаметр частицы, ρ – удельное сопротивление оксидной оболочки.

Анализируя полученное выражение, видно, что с уменьшением диаметра частиц или с ростом толщины оксидной плёнки (увеличением ёмкости и псевдоёмкости ДЭС) будет увеличиваться вклад джоулева нагрева в общее энерговыделение при окислении частицы.

В работах [216–218] установлено, что в нанопорошке меди при нагревании в воздухе и пропускании через него электрического тока при температурах ~ 180 – 200 °С происходит электрический пробой, сопровождающийся формированием каналов проводимости и частичным разрушением оксидной оболочки. Таким образом, предложенная эквивалентная электрическая схема процесса пробоя частиц алюминия не противоречит ранее полученным экспериментальным результатам изучения механизма комбинированного электротеплового пробоя наночастиц металлов.

5.5. Воздействие СВЧ-излучения на нанопорошки меди и вольфрама

Для проведения экспериментов по действию СВЧ-излучения на физико-химические свойства электровзрывных нанопорошков меди (рис. 5.8) и вольфрама (рис. 5.9) 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.

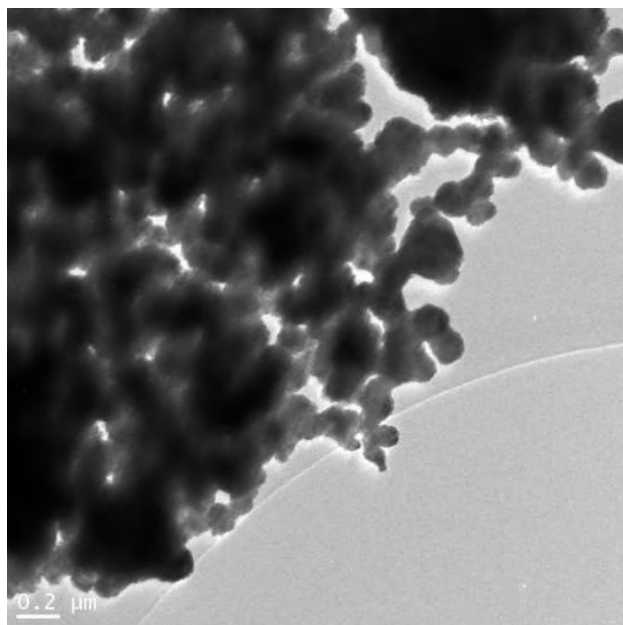
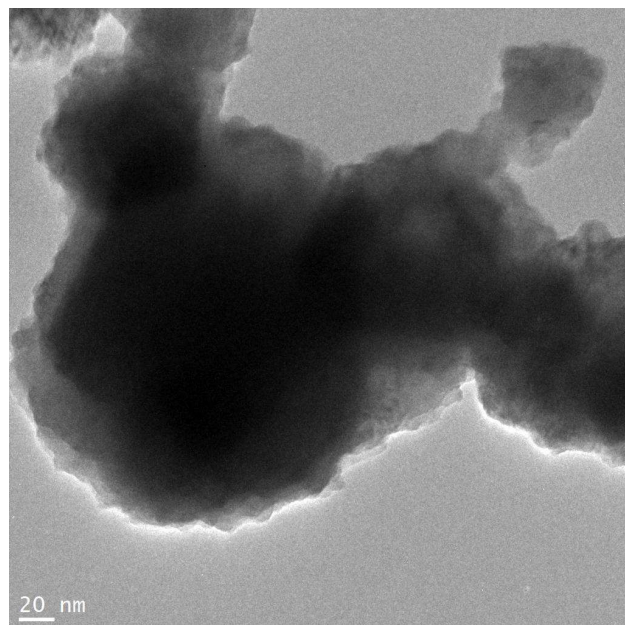
*a**б*

Рис. 5.8. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии электровзрывных нанопорошков меди: общий вид (*a*) и отдельные частицы (*б*)

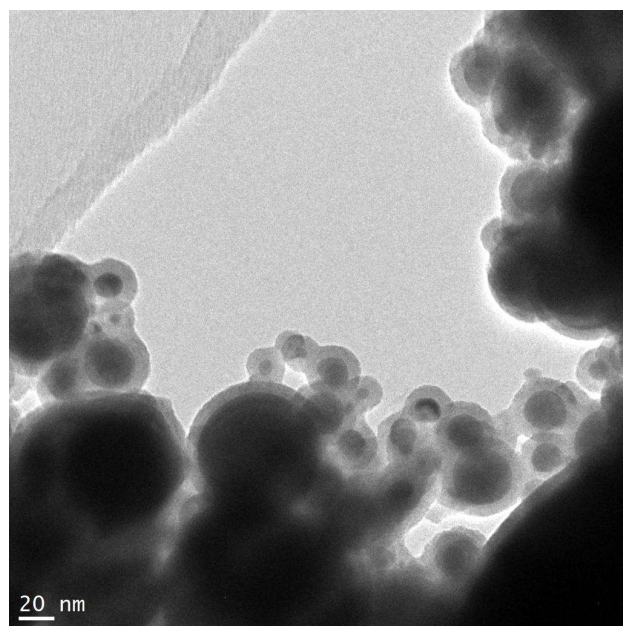
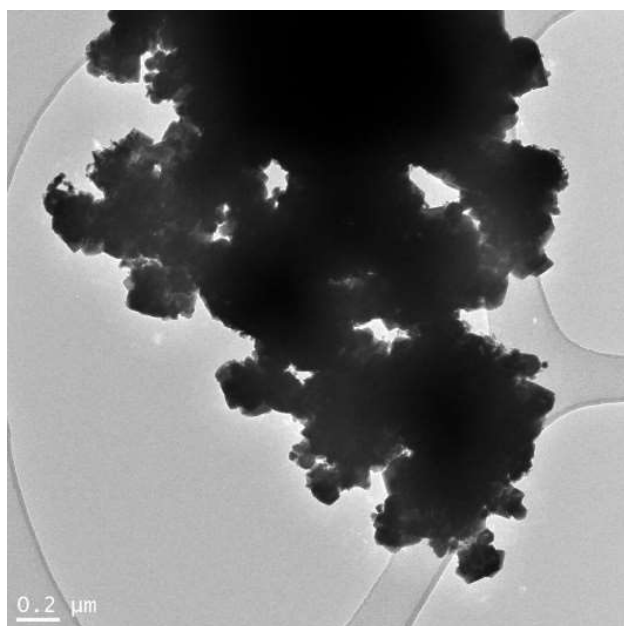
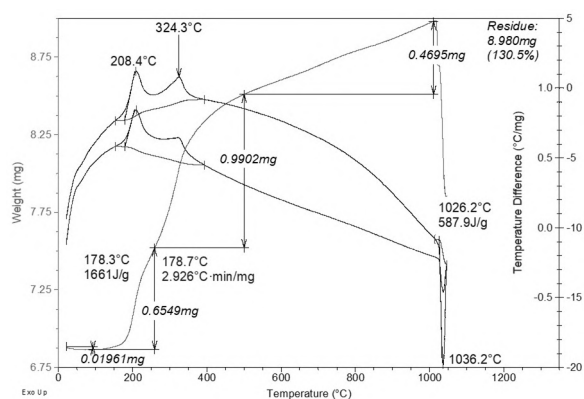
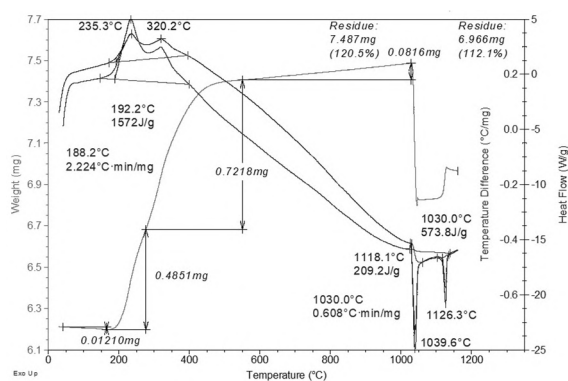


Рис. 5.9. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии электровзрывных нанопорошков вольфрама: общий вид (*a*) и отдельные частицы (*б*)

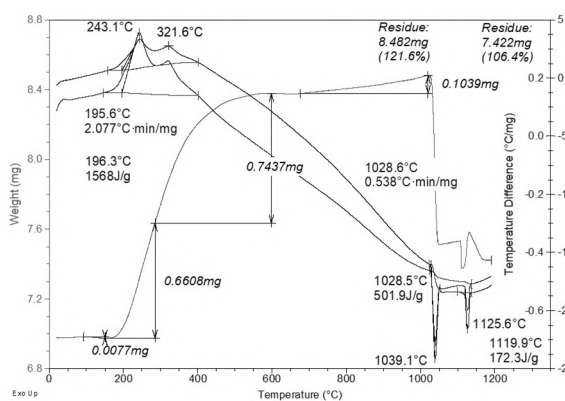
Термограммы образцов меди после СВЧ-облучения представлены на рис. 5.10.



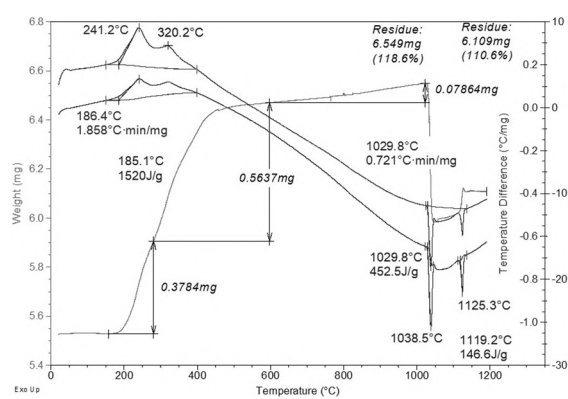
a



б



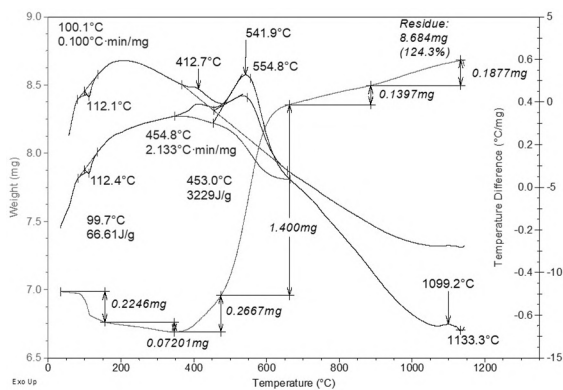
в



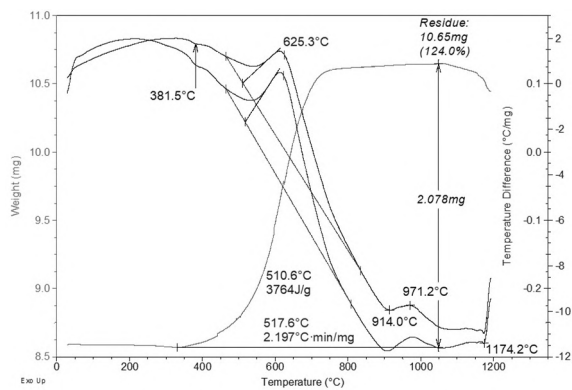
г

Рис. 5.10. Термограммы нанопорошка меди до (а) и после СВЧ-облучения (б–г)

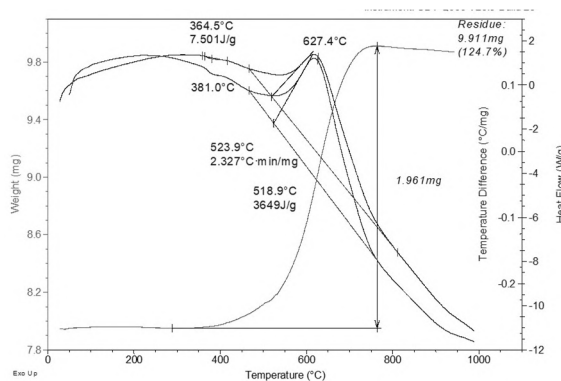
Термограммы образцов вольфрама после СВЧ-облучения представлены на рис. 5.11.



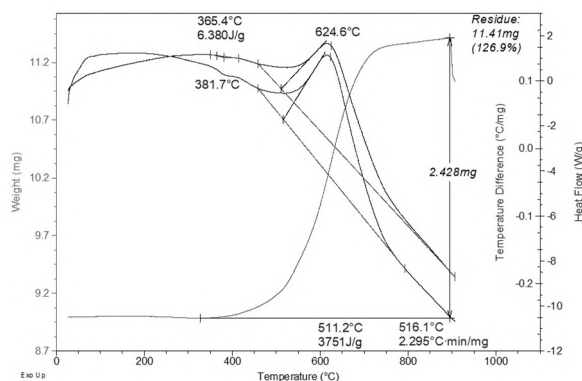
a



б



6



2

Рис. 5.11. Термограммы нанопорошка вольфрама до (а) и после СВЧ-облучения (б–г)

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 оксидную оболочку, по своей структуре подобную оболочке нанопорошка алюминия. Это приводит к тому, что после действия СВЧ-излучения нанопорошок вольфрама также увеличивает удельный тепловой эффект окисления по механизму, подобному предложенному для порошков алюминия. Нанопорошок меди не образует стабильной монофазной оксидной оболочки – структура его оболочки подобна структуре оболочки нанопорошка железа и состоит из оксидов CuO и Cu_2O . 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.

5.6. Энергетическая диаграмма существования нового метастабильного состояния дисперсных металлов с запасённой энергией, превышающей энтальпию плавления

Проведённые исследования показали, что в результате воздействия высокоэнергетических излучений на нано- и микропорошки металлов в них запасается энергия больше стандартной теплоты плавления. Это подтверждает факт существования нетеплового механизма запасания энергии.

Порошки представляют собой композитную структуру «металлическое ядро – оксидная оболочка», в которой доля металла составляет от ~ 82 (нанопорошки) до 96 (микронные порошки) % вследствие:

а) своего строения (двухфазная система из металла и оксида, не считая сорбированных газов),

б) химического состава (Al , Al_2O_3 , сорбированные газы, 0,2 мас. % примесей атомов других элементов).

Таким образом, порошки представляют собой метастабильные системы, которые равновесной термодинамикой не могут быть корректно описаны. Тем не менее в равновесной термодинамике есть близкое понятие – лабильность термодинамической системы. Частицы порошка алюминия, будучи термодинамически лабильной системой, могут иметь несколько потенциальных минимумов на энергетической зависимости, в которых они находятся в состоянии лабильного (метастабильного) равновесия. При таком подходе к термодинамическому описанию увеличение энтальпии, а также процесс запасания энергии вследствие накопления и стабилизации различных дефектов являются переходом из одного метастабильного состояния с меньшей энергией в другое метастабильное состояние с большей энергией. Кроме того, энтальпия как функция состояния системы определяется с точностью до постоянной (принимаемой равной нулю) и сама по себе не имеет точно вычисляемого «фиксированного» значения,

Повышение реакционной способности является результатом перехода вещества в метастабильное и более химически активное состояние ($Al^0 \rightarrow Al^*$, рис. 5.10). При нагревании алюминий взаимодействует с кислородом, преодолевая энергетический барьер (E_a') за счёт дополнительного саморазогрева (результат выделения джоулева тепла при разрушении ДЭС) вследствие релаксации запасённой энергии.

В системах с запасенной энергией $E_{\text{зап}}$ является «спусковым механизмом» протекания многих процессов: увеличение скорости реакции связано с протеканием релаксационных процессов и с повышением температуры в зоне реакции. Полнота протекания реакции в случае участия веществ с запасенной энергией также связана с повышенной температурой в зоне реакции за счет выделения $E_{\text{зап}}$.

5.7. Сравнение предложенных методов воздействия излучений

При действии электронных пучков с энергией 360 кэВ на порошки металлов для нанопорошков алюминия и железа характерно увеличение удельного теплового эффекта окисления. При воздействии на микронные порошки алюминия и железа удельный тепловой эффект при увеличении времени воздействия снижается вследствие деструкции оксидной оболочки при действии электронного пучка.

При воздействии электронного пучка с энергией 4 МэВ на нанопорошки алюминия и железа происходит существенное увеличение удельного теплового эффекта порошков, по величине превышающее удельную теплоту плавления данных металлов.

Существенным недостатком использования электронных пучков для модифицирования порошков металлов является незначительная глубина пробега

электронов в металлах [219]. Это не является ограничением для модифицирования поверхности металлических изделий, плёночных структур или полупроводниковых кристаллов, так как в подобных технологиях требуется модифицировать поверхностную и приповерхностную области материала. При облучении порошка модифицирование произойдёт на глубину нескольких слоёв порошка – т. е. примерно на глубину пробега электрона в соответствующем металле. Для технического применения обнаруженного эффекта необходимо проводить облучение порошка в тонком слое, для чего необходимо разрабатывать структуры типа «облучение в капилляре», «облучение в тонком слое». Существенным недостатком данного метода будет являться низкая производительность. Другим способом равномерного облучения является создание движущейся взвеси порошка в воздушной среде, что можно реализовать в специальной камере. Недостатком данного способа является значительная электризация порошка, движущегося в воздушной смеси, что может привести к возникновению электростатических разрядов и объёмному взрыву при обработке порошков алюминия.

Кроме того, процесс обработки электронным пучком занимает несколько десятков минут, в то время как обработка СВЧ происходит за несколько десятков секунд. Таким образом, наиболее эффективным является использование СВЧ-излучения

5.8. Выводы по главе 5

1. Изучены закономерности изменения физико-химических свойств облучённых порошков в зависимости от структуры пассивирующей оболочки. 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.

2. Предложена феноменологическая схема формирования энергонасыщенного состояния в дисперсных металлах, позволяющего запасать энергию больше стандартной теплоты плавления металла в массивном состоянии: «Ионизация металлического ядра наночастицы и эмиссия электронов – адсорбция молекул воды на поверхности частицы, и её диссоциация на H^+ и OH^- – образование двойного электрического слоя $n \cdot \text{Al}^+ || n \cdot \text{OH}^-$ с запасённой энергией».

3. Облучение микропорошков алюминия АСД-6, АСД-6М гамма-излучением приводило к повышению их реакционной способности: снижалась температура начала окисления максимально на 90 °С (АСД-6, 1 Мрад), повышался удельный тепловой эффект окисления максимально на 7,38 кДж/г (АСД-6, 10 Мрад), что в 17,5 раз превышает стандартную теплоту плавления алюминия.

Глава 6. Применение дисперсных металлов с запасённой энергией

6.1. Повышение реакционной способности дисперсных металлов

При определённых режимах облучения дисперсных металлов электронными пучками, гамма-излучением, короткоимпульсным СВЧ-излучением, рентгеновским синхротронным излучением их реакционная способность возрастает за счёт запасённой энергии, по величине кратно превышающей стандартную теплоту плавления металла. Запасённая энергия инициирует протекание химической реакции или выделяется в процессе реакции в виде дополнительного тепловыделения, приводя к повышению температуры в зоне реакции, увеличению скорости реакции. При использовании облучённых дисперсных металлов происходит экономия дорогостоящих реактивов: добавок, в том числе соединений редкоземельных элементов, катализаторов окисления и горения, а также во всех видах химических реакций. Достигнутые в диссертационной работе повышения реакционной способности дисперсных металлов на примере микронного порошка алюминия приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Максимально достигнутые значения параметров химической активности
микронного порошка алюминия АСД-10

Вид излучения	Температура начала окисления, °С	Удельный тепловой эффект окисления, кДж/г	Пророст массы, мас. %	Запасённая энергия, кДж/г
—	515	8,58	50,9	—
Электронный пучок (4 МэВ)	430	15,57	38,6	6,99

Рентгеновское излучение синхротрона	370	10,64	62,1	2,06
СВЧ-излучение	460	14,90	81,6	6,32

Таким образом, облучение дисперсных металлов позволяет получить порошки металлов с повышенной реакционной способностью. При этом наиболее безопасным для использования, низким по себестоимости генерации и наиболее производительным по глубине проникновения является короткоимпульсное СВЧ-излучение S-диапазона.

6.2. Физико-химические стадии процесса повышения реакционной способности порошков металлов

Электромагнитное излучение сверхвысокой частоты имеет ряд преимуществ в сравнении с другими высокоэнергетическими излучениями (в частности, электронным пучком): проникает на большую глубину в объём насыпанного порошка, что повышает производительность способа воздействия; время ввода энергии невелико (от миллисекунд до нескольких десятков секунд), что позволяет использовать излучение в непрерывном производственном процессе. Аппаратная реализация технологической схемы выполнена с использованием генераторов СВЧ и компрессоров, производимых в Научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии Томского политехнического университета с использованием комплектующих российского производства, что делает оборудование конкурентоспособным и независимым от импорта. Обработка порошков алюминия приводит не только к повышению в несколько раз энтальпии окисления, но и к повышению термостабильности защитной оксидной оболочки. Повышение термостабильности защитной оксидной оболочки порошков металлов увеличивает

устойчивость порошков при хранении в условно герметичной таре. Схема включает следующие этапы обработки и контроля (рис. 6.1).

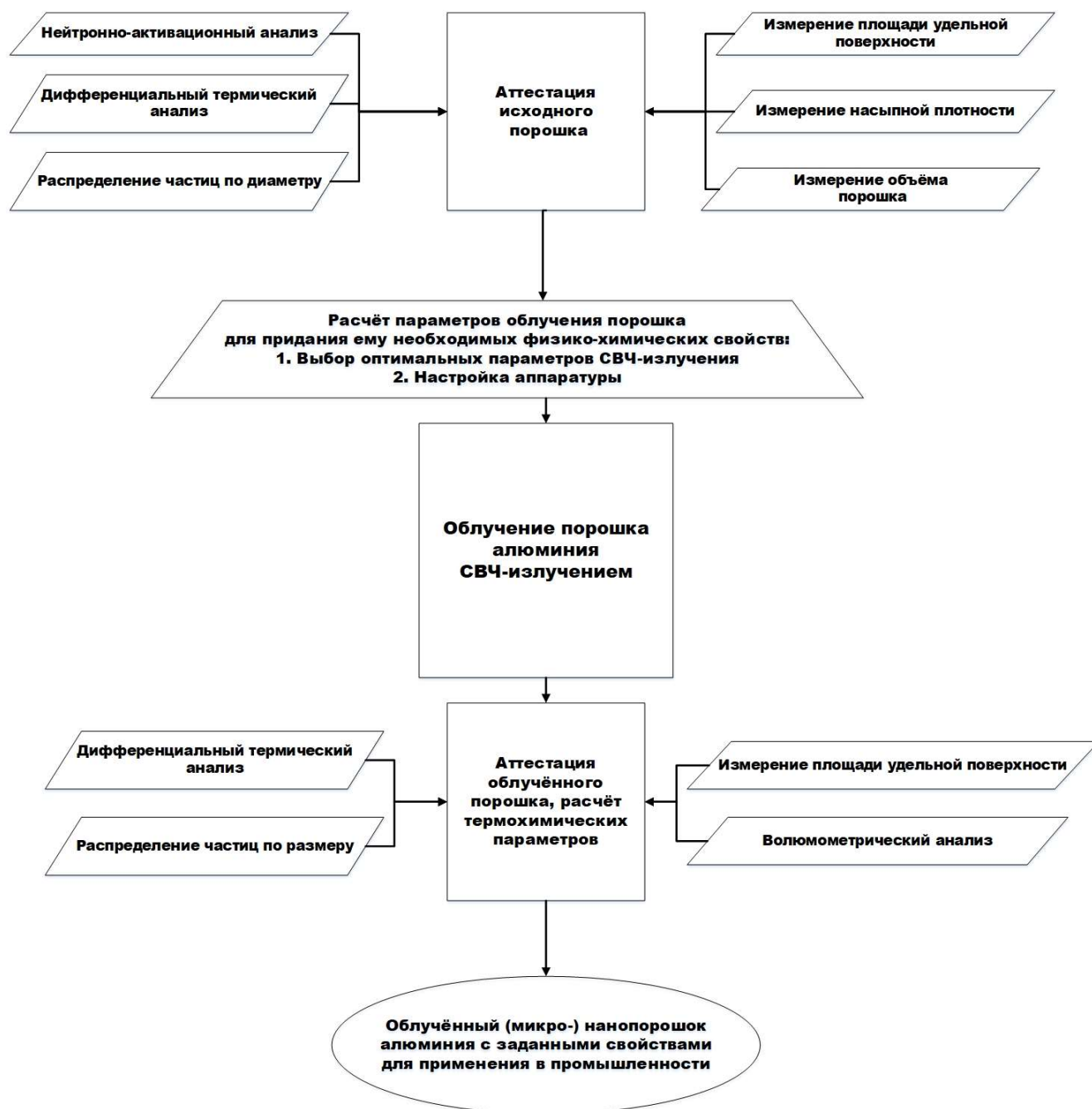


Рис. 6.1. Структурно-технологическая схема обработки порошков металлов СВЧ-излучением

Аналогичным образом осуществляется обработка различных порошковых смесей, в состав которых входят порошки алюминия. Кроме того, подобную схему можно применять и для порошков других порошков металлов.

6.3. Перспективные области технологического применения дисперсных металлов с запасённой энергией

Повышение реакционной способности порошков металлов необходимо не только в химических реакциях: окисление, нитридообразование и др., но и в процессах спекания, получения сплавов, керамических изделий, интерметаллидов, при нанесении защитных покрытий и т. д. В следующих разделах представлены экспериментальные результаты применения порошков алюминия, обладающих повышенной реакционной способностью вследствие высокоэнергетического воздействия. В качестве более производительного вида излучения, а также не требующего специальных методов обеспечения радиационной защиты персонала использовано короткоимпульсное СВЧ-излучение S-диапазона с частотой 2,85 ГГц, плотностью мощности 8 кВт/см^2 , длительностью импульса 20 нс.

6.3.1. Применение в модельных высокоэнергетических материалах

Технологический процесс изготовления ВЭМ включает в себя подготовку смеси порошкообразных компонентов, подготовку связующего (вакуумирование, приготовление смеси связующего с алюминием), приготовление топливной массы и формирование образца, полимеризацию образца.

В работе исследовали образцы ВЭМ, изготовленные путем механического перемешивания исходных компонентов в вакуумном смесителе типа «Бэкон» с самоочищающимися лопастями. Технология изготовления образцов состояла из

последовательного парциального перемешивания сыпучих компонентов ВЭМ (окислителя, металлического горючего, технологических добавок) с полимерным горючим-связующим.

Для получения качественных образцов навеску окислителя делили на три части, последнюю из которых предварительно тщательно перемешивали с технологическими добавками (отвердителем). Первые две порции окислителя перед внесением в топливную массу перемешивали с частью металлического горючего. Время перемешивания каждой порции составляло $(10 \div 15)$ минут.

Полученную топливную массу формовали во фторопластовые сборки. Набивку топливной массы в сборку осуществляли по методу проходного прессования. В зависимости от условий эксперимента получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой $(30 \div 35)$ мм. По прошествии суток полимеризованные образцы топлива выпрессовывали.

Измерение теплоты сгорания исследуемых ВЭМ проведено с использованием калориметрической установки по методике [220, 221].

Схемы калориметра и калориметрической бомбы приведены на рис. 6.2, 6.3.

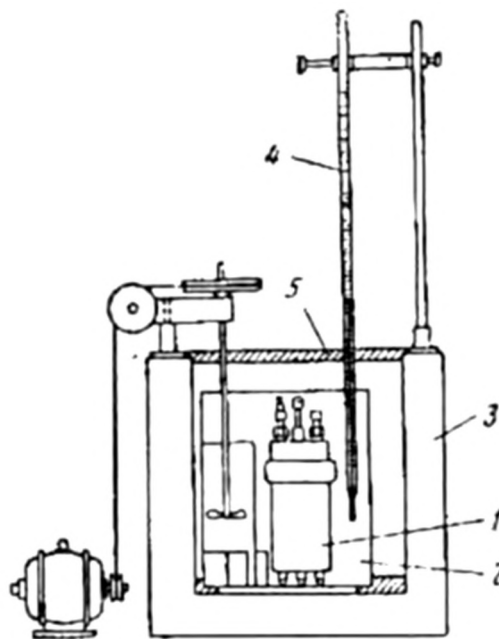


Рис. 6.2. Схема калориметрической установки:

1 – калориметрическая бомба; 2 – сосуд калориметра; 3 – рубашка; 4 – термометр; 5 – крышка

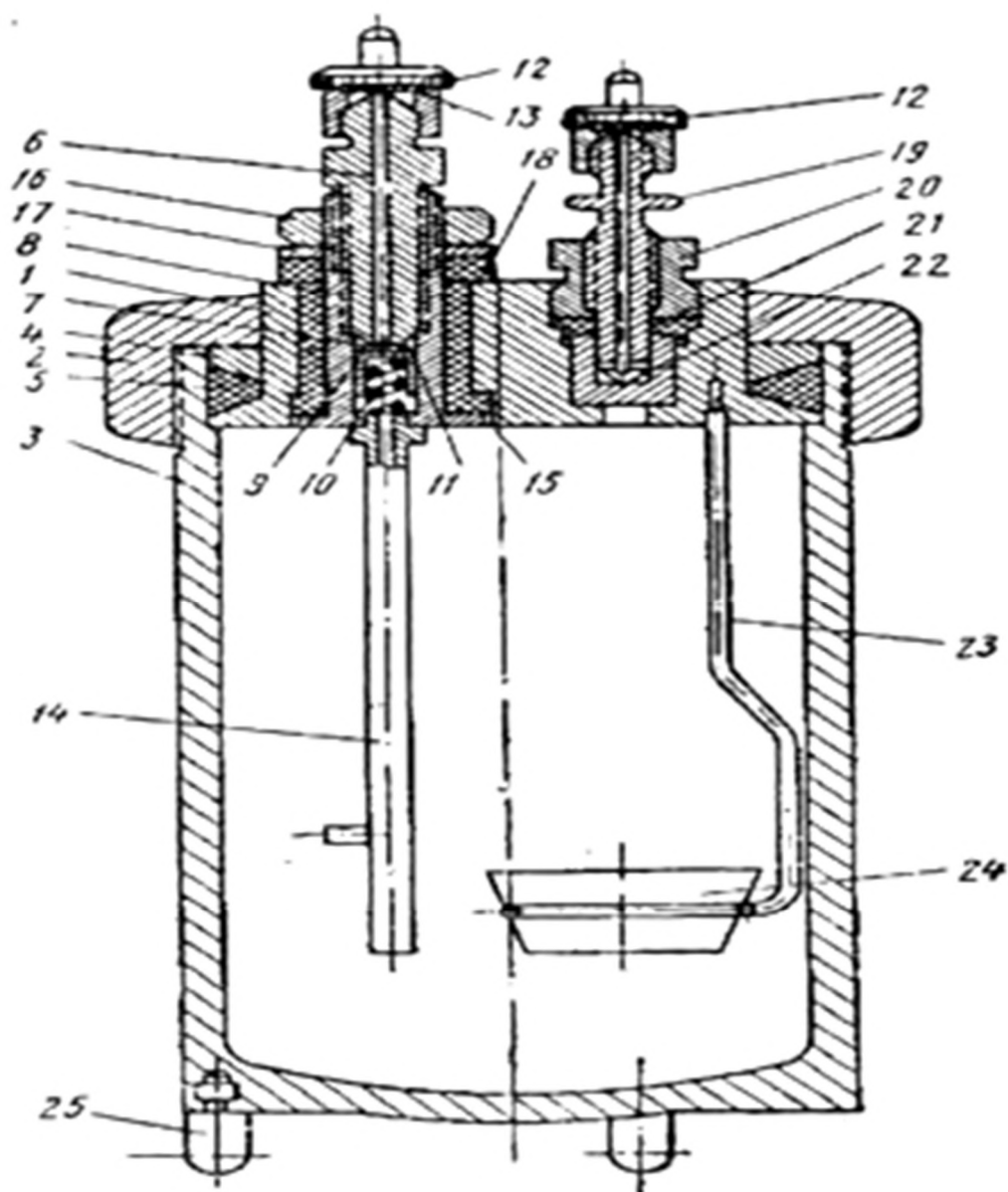


Рис. 6.3. Схема калориметрической бомбы:

1 – крышка; 2 – зажимное кольцо с накаткой; 3 – стакан; 4 – металлическое кольцо; 5 – резиновое кольцо; 6, 19 – штуцер; 7 – фторопластовая прокладка; 8 – корпус; 9 – цилиндрический клапан; 10 – пружина; 11 – алюминиевая прокладка; 12 – съемные колпачки; 13 – фторопластовая прокладка; 14 – электроконтактная трубка; 15 – эбонитовый изолятор; 16 – гайка; 17 – шайба; 18 – эбонитовая прокладка; 20 – сальниковая гайка; 21 – сальник; 22 – седло; 23 – токоведущий штифт; 24 – калориметрическая чашечка; 25 – ножка

На рис. 6.4, а, б приведены фотографии общего вида установки и калориметрической бомбы.

*a**б*

Рис. 6.4. Общий вид калориметра (а) и калориметрической бомбы (б) для измерения теплоты сгорания ВЭМ

На рис. 6.5 приведена фотография образцов ВЭМ, подготовленных для размещения в калориметрической бомбе.

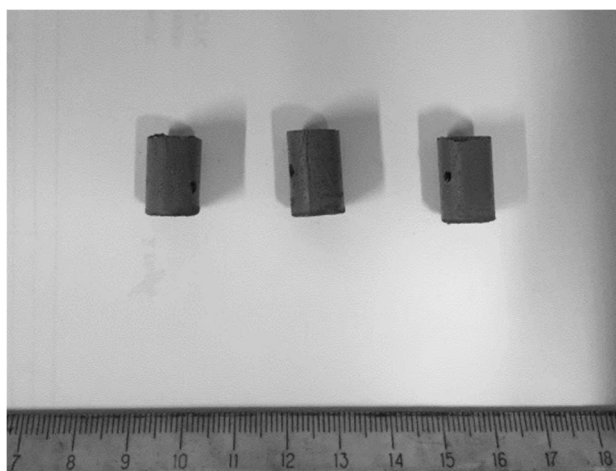
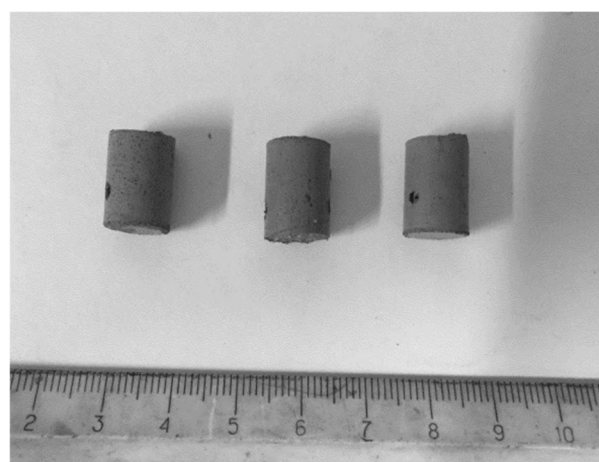
*a**б*

Рис. 6.5. Образцы ВЭМ, содержащие необлученный порошок алюминия (а); содержащие облученный порошок алюминия (б)

Масса образцов определялась с помощью лабораторных высокоточных весов с погрешностью 0,001 г.

Согласно теоретическим основам экспериментальной методики, общее количество теплоты Q' , выделившейся при сгорании исследуемого образца ВЭМ массой M , определяется по формуле:

$$Q' = (c_p M + c_k M_k + c_g M_g)(T_k - T_n \pm \Delta\theta), \quad (6.1)$$

где c_p , M – изобарная удельная теплоемкость и масса воды в калориметре; c_k , M_k – удельная теплоемкость и масса металлических элементов калориметра и калориметрической бомбы соответственно; c_g , M_g – удельная теплоемкость и масса воздуха в калориметре; T_n , T_k – начальная и конечная (после сгорания образца) температура воды в калориметре; $\Delta\theta$ – поправка температуры на теплообмен калориметрической установки с окружающей средой.

Формулу (6.1) можно представить в следующем виде (6.2):

$$Q' = c_p (M + W + B)(\Delta T \pm \Delta\theta), \quad (6.2)$$

где $W = \frac{c_k}{c_p} M_k$ – водяной эквивалент (водяное число) калориметра; $B = \frac{c_g}{c_p} M_g$

– поправка на наличие воздуха в калориметре; $\Delta T = T_k - T_n$.

Теплота сгорания Q топлива определяется по формуле:

$$Q = \frac{Q'}{m} = \frac{c_p (M + W + B)(\Delta T \pm \Delta\theta)}{m}. \quad (6.3)$$

Удельная теплоемкость воды в реальных диапазонах измерений ($T = (283 \div 303)$ К, $p = (740 \div 780)$ мм. рт. ст.) составляет $c_p \sim 1$ кал/г ($\sim 4,19$ Дж/г), следовательно, в указанном диапазоне изменения параметров состояния можно считать $c_p = \text{const}$.

Оценка величины поправки B в формуле (6.2) на наличие воздуха в калориметре при определении калорийности топлива по формуле (6.3) показала, что при изменении температуры и давления в реальных диапазонах измерений – $T = (283 \div 303)$ К, $p = (740 \div 780)$ мм. рт. ст. – масса воздуха в калориметре изменяется незначительно. Максимальное отличие величины поправки B от ее значения при нормальных условиях составляет ~ 5 %. При этом масса воздуха в калориметре составляет $\sim 0,06$ % суммарной массы воды и водяного эквивалента прибора $(M + W)$. Следовательно, в рассматриваемых условиях вклад воздуха

(величины поправки B) при определении калорийности топлива по формуле (6.3) пренебрежимо мал и формула (6.3) может быть представлена в следующем виде:

$$Q = \frac{Q'}{m} = \frac{c_p(M + W)(\Delta T \pm \Delta \theta)}{m}. \quad (6.4)$$

Формулу (6.2) можно представить в виде:

$$Q' = c_p(M + W)\Delta T \pm c_p(M + W)\Delta \theta, \quad (6.5)$$

где второе слагаемое в правой части $c_p(M + W)\Delta \theta = \Delta Q$ – поправка в определении значения теплоты сгорания на теплообмен калориметрической установки с окружающей средой.

Учет теплообмена калориметрической установки с окружающей средой при определении теплоты сгорания топлива по формуле (6.2) проведен на основании сравнительного анализа эталонного значения количества теплоты $Q'_{\text{эт}}$ и результатов измерения количества теплоты $Q'_{\text{приб}}$, выделившегося при сгорании эталонного ВЭМ. Общее количество теплоты, выделяющееся при сгорании образца эталонного ВЭМ массой m г, определяется по формуле:

$$Q'_{\text{эт}} = Q_{\text{эт}} \cdot m, \quad (6.6)$$

где $Q_{\text{эт}}$ – калорийность эталонного ВЭМ (известная величина).

Измеренное количество теплоты $Q'_{\text{приб}}$, выделившееся при сгорании эталонного ВЭМ, определяется по формуле:

$$Q'_{\text{приб}} = c_p(M + W)\Delta T, \quad (6.7)$$

где $c_p = 1$ кал/г, $M = 3000$ г, $W = 449$ г.

Поправка на теплообмен калориметрической установки с окружающей средой определяется как разность двух величин:

$$\Delta Q' = Q'_{\text{приб}} - Q'_{\text{эт}}, \quad (6.8)$$

где $Q_{\text{эт}}$ и $Q'_{\text{приб}}$ вычисляются по формулам (6.6), (6.7).

По результатам серии экспериментов определяется среднее значение $\Delta\bar{Q}'$ поправки на теплообмен прибора с окружающей средой. Для образцов реальных композиций ВЭМ теплота сгорания с учетом поправки $\Delta\bar{Q}'$ на теплообмен калориметрической установки с окружающей средой будет определяться по формуле:

$$Q_{\text{реал}} = \frac{Q'_{\text{приб}} - \Delta\bar{Q}'}{m} = \frac{C \cdot \Delta T \pm \Delta\bar{Q}'}{m}, \quad (6.9)$$

где $\Delta Q'$ вычисляется по формуле (6.8), $C = c_p (M + W) = 3449$.

Знак «+» или «-» в (6.9) соответствует нагреванию или охлаждению прибора вследствие теплообмена с окружающей средой.

В качестве эталонного ВЭМ рассматривалось твердое топливо баллиститного типа – порох Н, характеристики которого известны [222, 223], в том числе, известно значение теплоты сгорания – $Q_{\text{ЭТ}} = 3,561$ МДж/кг. Результаты серии экспериментов по измерению теплоты сгорания эталонного ВЭМ приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Результаты измерения теплоты сгорания эталонного ВЭМ (порох Н)

№	m, г	ΔT , К	$Q'_{\text{эт}}$, кал	$Q'_{\text{приб}}$, кал	$\Delta Q'$, кал
1	1,66	0,50	1411	1724,50	313,5
2	1,54	0,47	1309	1621,03	312,03
3	1,56	0,48	1326	1655,52	329,52

Для определенных по серии из трех измерений величин $\Delta Q'$ проведена математическая обработка результатов измерений [223].

Среднее арифметическое значение величин в серии n опытов определяли по общей формуле:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (6.10)$$

где x_i – результат измерения соответствующего параметра в i -ом опыте.

Среднюю квадратичную погрешность отдельного результата при n измерениях (погрешность метода измерений) рассчитывали по формуле:

$$^nS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}. \quad (6.11)$$

Среднее квадратичное отклонение среднего арифметического (погрешность результата серии измерений) определяли как:

$$^nS_{\bar{x}} = \frac{^nS}{\sqrt{n}}. \quad (6.12)$$

Доверительный интервал для экспериментально измеренных величин (абсолютная погрешность результата серии измерений) определяется по формуле:

$$\Delta x = ^nS_{\bar{x}} \cdot t(\alpha, n), \quad (6.13)$$

где $\alpha=0.95$ – доверительная вероятность; $t(\alpha, n)$ – значение коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности α по n измерениям. При $n=3$ коэффициент Стьюдента $t(\alpha, n)=4.3$ [223].

Относительная погрешность δ_x результата серии измерений определяется по формуле:

$$\delta_x = \frac{\Delta x}{\bar{x}}. \quad (6.14)$$

С помощью формул (6.10)–(6.14) проведена обработка результатов определения по трем опытам величин $Q_{\text{реал}}$, $\Delta Q'$. Результаты приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Результаты математической обработки определяемых величин, $n = 3$

Определяемый параметр	$\bar{x}$	nS	$^nS_{\bar{x}}$	Δx	δ_x
$\Delta Q'$, кал/г	318,4	9,7	5,6	24,1	7,6

Таким образом, на основании результатов измерения теплоты сгорания $\bar{Q}_{\text{реал}}$ эталонного ВЭМ получено значение поправки на теплообмен калориметрической установки с окружающей средой $\Delta \bar{Q}' = -318,4$ кал. Подставляя в (6.9) значения величин, соответствующие параметрам установки ($c_p \sim 1$ кал/г, $M = 3000$ г, $W = 449$ г, $\Delta \bar{Q}' = -318,4$ кал), получаем рабочую формулу для расчета теплоты сгорания исследуемых ВЭМ в следующем виде:

$$Q = \frac{C\Delta T - \Delta \bar{Q}'}{m} = \frac{3449 \cdot \Delta T - 318,4}{m}, \quad (6.15)$$

где $[\Delta T] = \text{К}$; $[M] = \text{г}$; $[Q] = \text{кал/г}$.

Методика экспериментального определения теплоты сгорания Q твердых топлив использована для получения значений теплоты сгорания образцов высокоэнергетических материалов. В табл. 6.4 приведены компонентные составы исследуемых ВЭМ.

Таблица 6.4

Компонентный состав исследуемых образцов

Состав ВЭМ, мас. %	Серия образцов	
	№1	№2
СКДМ-80	15,8 %	

ПХА 60/40 ^{385-165/<50}	69,2 %	
АСД-6М	15 %, необлученный	15 %, облученный
ТОН-2	0,5 мас. % сверх 100 %	

Результаты измерения теплоты сгорания исследуемых ВЭМ, полученные по трем опытам с использованием формулы (6.15), приведены в табл. 6.5, 6.6.

Таблица 6.5

Теплота сгорания образцов ВЭМ (группа № 1)

№ образца ВЭМ	m, г	ΔT , К	$Q'_{приб}$, кал	Q , кал/г
1	1,76	0,78	2690,2	1347,6
2	1,93	0,84	2897,2	1336,2
3	1,97	0,85	2931,7	1326,5

Таблица 6.6

Теплота сгорания образцов ВЭМ (группа № 2)

№ образца ВЭМ	m, г	ΔT , К	$Q'_{приб}$, кал	Q , кал/г
1	1,84	0,88	3035,1	1476,5
2	1,83	0,88	3035,1	1484,5
3	1,77	0,86	2966,1	1495,9

Для определенных по серии из трех измерений величин $\Delta Q'$ и $Q_{реал}$ проведена математическая обработка результатов измерений [223] с применением формул (6.10)–(6.14). Результаты приведены в табл. 6.7.

Таблица 6.7

Результаты математической обработки определяемых величин, $n = 3$

Определяемый параметр	$\bar{x}$	nS	$nS_{\bar{x}}$	Δx	$\delta_x, \%$
Q , кал/г	1336,8	10,6	6,1	26,2	1,9
Q , кал/г	1485,6	9,7	5,6	24,1	1,6

В табл. 6.8 представлены результаты измерений в системе СИ.

Таблица 6.8

Результаты измерений в системе СИ

Группа ВЭМ	Q , МДж/кг	δ , %
Порох Н (эталон)	3,56±0,08	2,2
Группа № 1	5,60±0,10	1,9
Группа № 2	6,22±0,10	1,6

Анализ результатов измерения теплоты сгорания образцов ВЭМ показал следующее:

1. Теплота сгорания исследованных ВЭМ превышает теплоту сгорания топлива баллистического типа в среднем на 57 % для группы, содержащей необлученный порошок алюминия, и на 75 % для группы, содержащей облученный порошок алюминия.
2. В среднем теплота сгорания группы образцов модельного ВЭМ, содержащей облученный порошок алюминия, выше теплоты сгорания образцов группы, содержащей необлученный порошок алюминия, в среднем на 11 %.
3. Полученный эффект позволяет использовать активированный порошок алюминия для увеличения энергетики сгорания высокоэнергетических материалов на основе порошков алюминия.

6.3.2. Применение для синтеза керамических материалов

Развитие научных исследований и промышленных производств требует новых материалов, выдерживающих экстремальные условия эксплуатации устройств, машин и механизмов. В частности, развитие атомной промышленности обуславливает необходимость проектирования новых материалов для защиты от ионизирующего излучения и нейтронов [224, 225]. Необходимо разработать новые материалы, которые могут поглощать или рассеивать ионизирующее излучение и в то же время иметь низкую плотность и небольшие массогабаритные характеристики конечных изделий. Более того, использование свинцовых экранов и их последующая утилизация являются сложной экологической проблемой; следовательно, замена таких экранов новыми материалами позволяет решить не только технические проблемы, но и улучшить экологическую ситуацию [226].

Диборид гафния (HfB_2) в матрице алюминия следует рассматривать в качестве перспективного материала из-за его высокого сечения захвата нейтронов и рассеивающих свойств ядра бора. Алюминий имеет относительно низкую плотность и низкую индуцированную радиоактивность. Физико-химические и радиационные свойства диборида гафния хорошо изучены. Известно также, что он обладает высокой прочностью ковалентной связи и низким коэффициентом самодиффузии, что указывает на необходимость высоких температур и давления для создания прочной непористой структуры HfB_2 или матрицы алюминия.

Принимая во внимание известные особенности спекания керамических материалов с алюминием, приводящие к созданию малопрочных систем чувствительных к растрескиванию (влияние различных коэффициентов теплового расширения металлов и керамики, термические напряжения на границе раздела металл-керамика), была разработана смесь на основе микропорошка алюминия, активированного СВЧ-излучением.

Твердофазное спекание было выбрано в связи с тем, что, помимо требуемых более низких затрат энергии, этот процесс взаимодействия порошков в твердой фазе является процессом взаимной диффузии. Металлический слой, нанесенный на керамику, частично окисляется со стороны, обращенной к керамике, образуя переходный слой. Кристаллические решетки в поверхностных слоях изменяются: за счёт диффузионного перемешивания формируется плавно меняющийся переходный слой.

Для приготовления образцов были использованы смеси порошков HfB_2 и Al . Образцы были изготовлены на основе неактивированного порошка алюминия, а также на основе порошка, облученного СВЧ-излучением. Информация об исходных материалах приведена в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Параметры исходных образцов порошков

HfB_2	ТУ № 6-09-03-418-76; форма частиц неправильная; средний размер частиц 40 мкм
Al	АСД-6М производства ООО «СУАЛ-ПМ» (г. Шелехов): среднеповерхностный диаметр частиц порошка 2,3 мкм, форма частиц близка к сферической. Порошок произведен с помощью распыления расплава алюминия в камере со специальной атмосферой. Содержание алюминия в порошке 86 мас. %.

Для изготовления образцов на основе неактивированного алюминия, так же как и на основе СВЧ-активированного алюминия, были использованы навески смеси порошков HfB_2 и Al , масса и состав которых приведены в табл. 6.10.

Состав смеси порошков HfB_2 и Al

№ п/п	Содержание HfB_2 , мас. %	Содержание Al , мас. %	Содержание W , мас. %	Масса смеси, г.
1	90	10	0	5,5
2	50	50	0	10,0
3	10	90	0	9,5
4	50	20	30	8,0

В образец № 4 был добавлен нанопорошок вольфрама (W) с целью повысить абсорбционные свойства образца в связи с тем, что W обладает хорошими экранирующими свойствами в сочетании с высокими механическими характеристиками и хорошей обрабатываемостью. Навески образцов были приготовлены путем смешивания их на кальке пробкой, обернутой в кальку, до получения однородной окраски. Полученные навески были подвергнуты прессованию с помощью гидравлического пресса с давлением прессования 1,5 МПа. Спекание спрессованных образцов осуществлялось в муфельной печи при температуре 550 °С в бескислородной атмосфере в течение 4 часов.

Рентгенофазовый анализ был выполнен с помощью дифрактометра «Дифрей-401» (излучение рентгеновской трубки $F_{K\alpha}$, $\lambda = 1,93 \text{ \AA}$).

Фотографии полученных спеченных образцов представлены на рис. 6.6. На фотографиях видно, что образцы, изготовленные на основе неактивированного алюминия, имеют трещины и сколы, их вид является неудовлетворительным. Образцы, изготовленные на основе СВЧ-активированного алюминия, сохранили форму и механическую прочность после спекания.

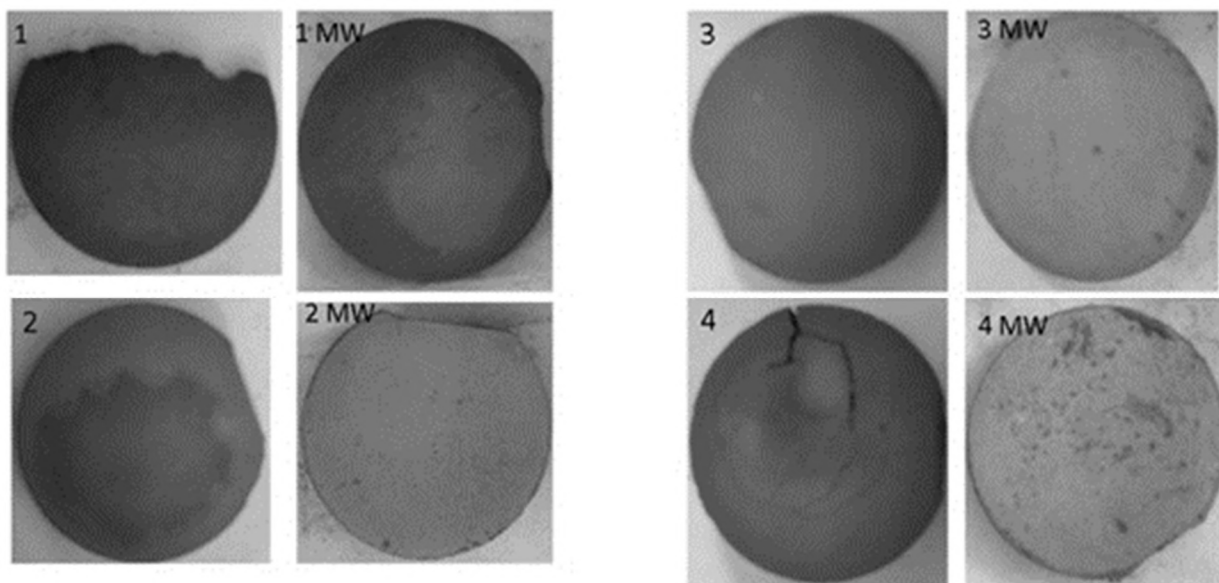


Рис. 6.6. Фотографии образцов спечённой керамики: 1–4 – образцы соответствующего состава на основе исходного порошка алюминия; 1 MW, 2 MW, 3 MW, 4 MW – образцы соответствующего состава на основе СВЧ-активированного алюминия

Вероятной причиной лучшего сохранения формы и механической прочности керамических материалов на основе облучённого порошка алюминия является наличие восстановленного алюминия в пассивирующей оболочек частиц. Наличие восстановленного алюминия приводит к облегчению процесса образования перешейков из расплавленного при спекании порошка, что способствует образованию более прочных структур [227].

Согласно полученным результатам, фазовый состав спеченных образцов соответствует концепции аддитивности. Результаты РФА приведены в табл. 6.11, 6.12.

Таблица 6.11

Фазовый состав (по данным РФА) спеченных образцов материала на основе HfB_2 и необлученного алюминия

№ п/п	Содержание HfB_2 , отн. %	Содержание Al, отн. %	Содержание продуктов спекания, отн. %
1	96	4	0
2	71	29	0
3	11	89	0
4	84	12	4 (B_2O_3)

Таблица 6.12

Фазовый состав (по данным РФА) спеченных образцов материала на основе HfB_2 и облученного алюминия

№ п/п	Содержание HfB_2 , отн. %	Содержание Al, отн. %	Содержание продуктов спекания, отн. %
1	97	3	0
2	75	25	0
3	48	52	0
4	68	13	18 (B_2O_3)

На поверхности образца обнаружен бор, окисленный до B_2O_3 . В то же время на поверхности не был обнаружен Al_2O_3 как продукт окисления Al.

Имеются значимые отличия в результатах РФА для образцов 3 и 4 (табл. 6.11, 6.12).

В первом случае, для образца № 3, это может быть объяснено несовершенством однородности структуры, когда большая часть алюминия

оказалась в поверхностном слое образца. Для образца № 4 различие в содержании продуктов спекания связано с возможностью окисления добавки (W) при наличии повреждения образца, отмеченного для образцов с необлученным алюминием (имеется скол и трещина в объеме образца).

Была определена кажущаяся плотность образцов без учета закрытых и открытых пор. Кажущаяся плотность исходных образцов на основе Al приведена в табл. 6.13.

Таблица 6.13

Кажущаяся плотность образцов HfB_2 и исходного порошка Al

Характеристика	№ п/п			
	1	2	3	4
Плотность ρ , г/см ³	1,97	2,05	2,36	2,79
Усадка, %	–0,41	–0,23	–0,50	–3,95

Для образцов на основе Al, активированных СВЧ-излучением, в табл. 6.14 приведены результаты измерения кажущейся плотности.

Таблица 6.14

Кажущаяся плотность образцов HfB_2 и СВЧ-активированного порошка Al

Характеристика	№ п/п			
	1	2	3	4
Плотность ρ , г/см ³	3,98	1,94	1,97	3,14
Усадка, %	–0,31	–0,35	–0,35	–0,31

Наблюдается высокая пористость и отрицательная усадка (разбухание) всех образцов, что указывает на процессы окисления. В то же время, сравнивая

полученные данные, можно отметить, что структура образцов на основе Al, активированного СВЧ-излучением, более стабильна.

На рис. 6.7 показаны фотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

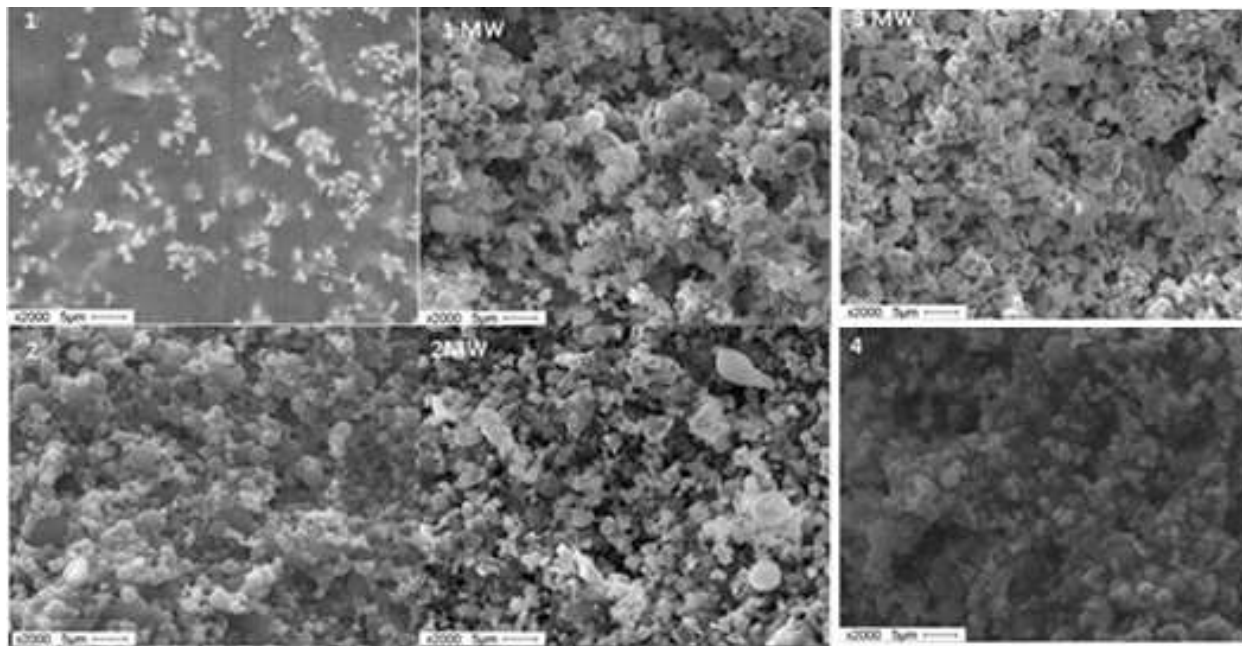


Рис. 6.7. Фотографии образцов, полученных с помощью диффузионного спекания.

1, 2, 4 – фотографии образцов на основе исходного порошка алюминия соответственно; 1 MW, 2 MW, 3 MW – фотографии образцов на основе порошка алюминия, активированного СВЧ-излучением, соответственно

На фото 1 (рис. 6.7) наблюдаются частицы сферической формы со средним размером 2,1 мкм, в то время как на фото 1 MW конкретной геометрической формы не наблюдается, а размер частиц составляет около 2,5 мкм. Светлые области на микрофотографиях представляют собой частицы диборида гафния, характеризующиеся более высокой плотностью и занимающие около 11 % объема на фото 1 и около 28 % на фото 1 MW. Фрагменты объединены в агломераты, что указывает на частичное спекание. Согласно микроанализу, в образце № 1 есть атомы алюминия при их массовом соотношении 74,01 % и атомы гафния в массовом соотношении 25,99 %. В образце № 1 MW присутствуют атомы алюминия при их массовом соотношении 79,47 % и атомы гафния в массовом

соотношении 20,53 %. Атомы бора не были обнаружены, так как его содержание в образце ниже предела чувствительности дифрактометра. Для образцов 2 и 2 MW средний размер агломератов составляет 2 и 2,6 мкм соответственно. Массовое соотношение алюминия и гафния в образце № 2 составляет 61,92 и 38,02 % соответственно. Для образца 2 MW составляет 67,05 и 32,95 %. Атомы бора также не обнаружены. В образце 3 MW средний размер агломератов составляет 2,5 мкм, массовая доля алюминия – 28,4 %, массовая доля гафния – 71,6 %. Содержание вольфрама определено как 26,1 мас. % в образце № 5, содержание гафния составляет 40,84 мас. %. Полученные изображения определяют структуру образцов как пористые.

6.3.3. Применение для синтеза нитрида алюминия

Нитрид алюминия считается одним из перспективных материалов для производства диэлектрических теплоотводящих подложек в микроэлектронике. При этом синтез нитрида алюминия сопряжен с рядом технологических трудностей: синтез необходимо осуществлять в реакторах при высоком давлении азота. Перспективным направлением получения нитрида алюминия является синтез сжиганием нанопорошка алюминия в атмосфере воздуха. При этом основной проблемой метода синтеза сжиганием остаётся увеличение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания. В качестве одного из способов решения этой задачи возможно использование нанопорошка алюминия, предварительно облучённого СВЧ-излучением (2,85 ГГц, плотность мощности 8 кВт/см², длительность импульса 25 нс, частота следования импульсов 400 Гц). Для проверки эффективности этого способа подготавливали навески нанопорошка алюминия конической формы, которые сжигали в воздухе [228]. Фазовый состав продуктов сгорания определяли методами рентгенофазового анализа, результаты которого приведены в табл. 6.15.

Таблица 6.15

Фазовый состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Образец	Содержание кристаллических фаз, отн. %			
	AlN	Al ₃ O ₃ N	γ-Al ₂ O ₃	Al
Без облучения	30,5	7,9	30,8	30,8
С облучением	42,4	21,2	6,4	30,0

Таким образом, сгорание активированного нанопорошка алюминия привело к увеличению выхода нитрида алюминия в 1,4 раза. Следует отметить, что облучение привело к существенному изменению состава продуктов сгорания облученного НПА: содержание оксинитрида алюминия (Al₃O₃N) возросло в 2,7 раз, а содержание оксида алюминия уменьшилось в 4,8 раза. Таким образом, облучение СВЧ-излучением НПА дает возможность повысить содержание нитрида и оксинитрида алюминия в продуктах сгорания в воздухе и может быть полезно для дальнейшей разработки технологии синтеза нитрида алюминия сжиганием нанопорошка алюминия.

6.4. Выводы по главе 6

1. Применение облучённого короткоимпульсным СВЧ-излучением микронного порошка алюминия АСД-6М позволяет увеличивать энергетику сгорания модельного высокоэнергетического материала на 11 %.

2. Образцы спечённых керамических материалов на основе СВЧ-активированного алюминия сохранили форму и механическую прочность после диффузионного спекания, что свидетельствует о повышении качества керамического материала.

3. В процессе синтеза нитрида алюминия при сгорании обработанного СВЧ-излучением нанопорошка алюминия в воздухе выход нитрида алюминия увеличивается в 1,4 раза, что свидетельствует о полезности активирования нанопорошка алюминия СВЧ-излучением перед его использованием в технологиях синтеза сжиганием.

Заключение

В первой главе диссертационного исследования выполнен литературный обзор известных процессов, протекающих в твёрдом теле при действии излучений. Также рассмотрен электрический взрыв как способ получения нанопорошков металлов и понятие «структурно-энергетическое состояние», введённое А.П. Ильиным для описания свойств порошков металлов [1]. В процессе релаксации и быстрого охлаждения продуктов ЭВП, в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна, в них происходят процессы, тормозящие рассеяние энергии (энтальпийный фактор). Энтропийный фактор также препятствует протеканию релаксационных процессов и охлаждению. В то же время для металлов характерна стабилизация структур с пониженной плотностью (γ -Fe, β -W, β -Ti) и других энергонасыщенных структур. Сферическая форма электровзрывных частиц связана с их прохождением на стадии охлаждения через жидкую фазу, когда на капли металла действует сильное сжатие давлением Лапласа.

В качестве интегральной характеристики изменения структурно-энергетического состояния вещества рассмотрено понятие «запасённая энергия», в общем описывающее структурно-энергетическое состояние нанопорошков металлов [76], а также интегральное влияние излучения на изменение свойств материалов после действия излучения [10].

Воздействие высокоэнергетических излучений связано с различными каналами последующей диссипации энергии, в том числе с энергетически невыгодными. В свою очередь, каналы диссипации определяются физико-химическими параметрами системы, в частном случае – продуктов диссипирования: нанопорошков при ЭВП, микромонокристаллов при тепловом взрыве и др. Вместе с тем наибольший интерес представляют продукты воздействия высокоэнергетических излучений, в которых запасается значительная по величине энергия, например, превышающая стандартную теплоту плавления

металла. При реализации нетепловых механизмов формирования метастабильного структурно-энергетического состояния металлов такие состояния с запасённой энергией существуют длительное время [9]. Таким образом, действие излучений позволяет изменять физико-химические свойства веществ, в том числе порошков металлов, за счёт нетепловых процессов [229].

В конце первой главы представлена структурно-методологическая схема, согласно которой выполнено диссертационное исследование.

Во второй главе представлены характеристики исследованных в работе дисперсных металлов. В связи с развитием аддитивных технологий, порошковой металлургии, композиционных материалов на основе порошков металлов, микроэлектроники, высокоэнергетических материалов и пиротехнических смесей в ближайшее время на практике будут широко использоваться микронные и нанопорошки металлов, которые ещё недостаточно полно исследованы. Поэтому в качестве предмета исследования были выбраны микронные порошки алюминия (марок АСД-6, АСД-6М, АСД-8, АСД-10), микронный порошок железа (марки Р-10) и нанопорошки Al (марки Alex) и Fe. В отдельных случаях исследовали действие высокоэнергетических излучений на нанопорошки Ni, Cu, W, Mo и др. Выбор микронных порошков Al и Fe был обусловлен ещё и их широким практическим применением в технологиях, а нанопорошков – как объектов с новыми и ранее не изученными свойствами. Алюминий является активным металлом, особенно в порошкообразном состоянии. Микropорошки алюминия, полученные распылением расплава в кислородсодержащей среде, содержат металл с невысокой дефектностью (согласно РСА). Их стабилизация в воздухе происходит по диффузионному механизму окисления, а в случае нанопорошка алюминия на поверхности частицы формируется ДЭС по механизму создания псевдоемкости.

Во второй главе также были представлены основные методики, использованные в диссертационном исследовании, и описаны методы облучения дисперсных металлов электронными пучками и электромагнитным излучением.

На основании экспериментально установленных закономерностей изменения термохимических свойств порошков алюминия и железа вследствие воздействия электронных пучков (глава 3) и электромагнитного излучения (глава 4) в главе 5 разработаны физико-химические механизмы, описывающие изменение их структурно-энергетического состояния. Феноменология протекающих процессов для порошка алюминия схематически представлена на рис. 3.1. Подобные процессы протекают при действии высокоэнергетического излучения на порошки железа, а также на другие порошки.



Рис. 3.1. Схема физико-химических процессов, протекающих при облучении порошка

Действие излучения приводит к ионизационным процессам в металлической составляющей наночастицы. Эмитированные из частицы электроны рекомбинируют с протонами из диссоциировавшей воды и приводят к образованию водорода. Оставшиеся на поверхности OH^{-} -ионы своим отрицательным зарядом компенсируют избыточный положительный заряд металлической составляющей частицы – на поверхности формируется двойной электрический слой (или увеличивается накопленный заряд в ранее существовавшем ДЭС). Такое состояние в облучённых порошках сохраняется после прекращения действия излучений, и при окислении порошков металлов релаксация этого состояния проявляется в виде

регистрируемого дополнительного тепловыделения (выделение до ~ 7 кДж/г «запасённой энергии»). Дополнительным сопутствующим процессом является частичное восстановление металла из оксида в пассивирующей оболочке частиц. Окисление частично восстановленного металла при нагревании порошков приводит к увеличению удельного теплового эффекта окисления порошка (максимально на $\sim 1,2$ кДж/г), что также может быть отнесено к проявлению «запасённой энергии».

Максимальные результаты по увеличению удельного теплового эффекта окисления получены при использовании СВЧ-излучения. Аппаратное обеспечение обработки порошков этим видом излучения менее затратное по себестоимости, в то время как производительность выше из-за значительной глубины проникновения СВЧ-излучения в объём порошка алюминия (до нескольких сантиметров для свободно насыпанного НП Al, в то время как для электронных пучков глубина проникновения ниже на несколько порядков [230]). Кроме того, оно выше по производительности и технически проще организовать защиту персонала от СВЧ-излучения, чем, например, от гамма-излучения, воздействием которого можно получить сопоставимый эффект [231].

Результаты экспериментальной проверки полезности применения порошков металлов, подвергнутых высокоэнергетическому воздействию электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, приведены в главе 6. Проверка выполнена на основе порошка алюминия, как наиболее широко использующегося в практических приложениях. Установлено, что применение обработанного СВЧ-излучением микронного порошка алюминия позволяет увеличивать энергетику сгорания модельного высокоэнергетического материала (на ~ 11 %), увеличивать прочность спекаемой на его основе керамики, увеличивать выход нитрида алюминия (в 1,4 раза) в процессе его синтеза сжиганием нанопорошка алюминия.

Таким образом, в диссертационном исследовании установлены новые закономерности взаимодействия высокоэнергетических излучений с порошками

металлов. На основании проведенных исследований предложены физико-химические механизмы изменения термохимических свойств (удельной теплоты окисления и температуры начала окисления) дисперсными металлами после воздействия высокоэнергетических излучений. Основным процессом, инициирующим всю совокупность последующих изменений физико-химических свойств порошков, является процесс ионизации в металлической составляющей наночастицы.

Следствием процесса ионизации является возникновение и стабилизация структур с разделенными зарядами в поверхностной и приповерхностной областях частиц металлов, частичное восстановление металла в пассивирующей оболочке, возникновение микронапряжений в металлическом ядре частиц. В совокупности все эти физико-химические процессы проявляются в виде увеличения удельной теплоты окисления порошков при проведении термического анализа, в виде дополнительного тепловыделения при сгорании модельного высокоэнергетического материала. Частичное восстановление металла в пассивирующей оболочке частиц приводит к снижению температуры начала окисления порошка, позволяет получать более прочные керамические материалы при спекании.

Выводы по диссертации

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 сокращений и условных обозначений

α – степень окисленности нанопорошка;

$d_{\text{окр}}$ – размер области когерентного рассеяния;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость, или относительное смещение атомов в кристаллической решётке относительно положения равновесия;

$\Delta H/\Delta m$ – удельный тепловой эффект;

λ – теплопроводность;

ρ – удельное электрическое сопротивление;

мас. % – массовый процент;

$S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности;

$T_{\text{н.о}}$ – температура начала окисления;

V_{max} – максимальная скорость окисления;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ИПЭ – ионизирующие потоки энергии (потоки энергии, достаточной по величине для ионизации облучаемого вещества);

КМПУ – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель;

КПЭ – концентрированные потоки энергии (синонимы – «интенсивные энергетические потоки», «энергетические потоки высокой интенсивности», «высокоэнергетические излучения»);

НП – нанопорошок;

ПХА – перхлорат аммония (NH_4ClO_4);

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

СВЧ-излучение – электромагнитное излучение сверхвысокой частоты;

СИ – синхротронное излучение;

чда – «чистый для анализа» – вещество, содержание основного компонента в котором составляет ~ 98 %;

ЭВП – электрический взрыв проводников;

In situ – исследование процесса без вмешательства в его протекание.

Словарь терминов

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

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

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

Максимальная скорость окисления ($v_{\max}$) – скорость максимального увеличения массы образца.

Модели строения наночастиц:

1. поликластерная модель (частица состоит из консолидированных кластеров);
2. слоевая модель (частица состоит из слоев вещества различной рентгеновской плотности с неравномерным распределением заряда – волн зарядовой плотности).

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

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

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

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

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

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

Плёночные структуры – совокупность самой пленки и подложки.

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

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

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

Субмикронный порошок – порошок, диаметр частиц которого более 100 нм, но менее 1000 нм (1 мкм).

Температура спекания ($t_{\text{сп}}$) – стартовая температура начала тепловыделения и уменьшения площади удельной поверхности. Определяется величиной энергии активации при переходе из метастабильного состояния в стабильное.

Температура в волне спекания ($T_{\text{в.с}}$) – температура, достигаемая при спекании в инертной среде, которая определяется величиной запасенной порошком энергии.

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

Тепловой взрыв – самоподдерживающееся горение при тепловыделении в системе, превышающем теплоотвод.

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

Ультрадисперсный порошок – порошок, частицы которого хотя бы в одном направлении имеют размер, сравнимый с масштабом какого-нибудь физического явления или процесса, например с длиной свободного пробега электрона и т. п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ильин, А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок / А.П. Ильин // ФХОМ. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
- [2] Ivanov, G.V., Tepper, F. 'Activated' aluminum as a stored energy source for propellants / G.V. Ivanov, F. Tepper // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 1997. – V. 4. – Iss. 1–6. – P. 636–645.
- [3] Kuo, K.K. Applications of turbulent and multiphase combustion / K.K. Kuo, R. Acharya. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2012. – 576 p.
- [4] Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусков, С.П. Чижик. – Москва : Атомиздат, 1977. – 261 с.
- [5] Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. – Москва : Наука, 1986. – 368 с.
- [6] Ильин, А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете / А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
- [7] Андриевский, Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях / Р.А. Андриевский // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – № 10. – С. 1017–1032.
- [8] Potential usage of energetic nano-sized powders for combustion and rocket propulsion / K.K. Kuo, G.A. Risha, B.J. Evans, E. Boyer // Materials Research Society Symposium – Proceedings. – 2003. – V. 800. – P. 3–14.

- [9] Ильин, А.П. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов/ А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – Вып. 8. – С. 140–142.
- [10] Гордиено, П.С. Методика измерения запасенной энергии в облученных материалах / П.С. Гордиено. – Димитровград : НИИАР им. В.И. Ленина (П-168), 1972. – 44 с.
- [11] Запасенная энергия в ионных кристаллах / В.В. Борисовский, А.А. Воробьев, Е.М. Головчанский, Е.К. Завадовская // Известия Томского политехнического института. – 1977. – Т. 247. – С. 6–29.
- [12] Мостовщиков, А.В. Виды запасенной энергии в твердых телах : монография / А.В. Мостовщиков; под. ред. А.П. Ильина. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 119 с.
- [13] Жеребцов, И.П. Основы электроники / И.П. Жеребцов. – Л. : Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
- [14] Гаман, В.И. Физика полупроводниковых приборов / В.И. Гаман. – 2-е пер. испр. и доп. изд. – Томск : изд-во Том. ун-та, 2000. – 456 с.
- [15] Панкрашкин, А. Ионисторы Panasonic: физика, принцип работы, параметры / А. Панкрашкин // Компоненты и технологии. – 2006. – № 9. – С. 12–17.
- [16] Ашкинази, Л.А. Конденсатор без диэлектрика / Л.А. Ашкинази // Химия и жизнь. – 2005. – № 5. – С. 30–31.
- [17] Кузнецов, В. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6. – С. 12–16.

- [18] Компан, М.Е. Особенности накопления энергии в двойном слое на поверхности графенового материала // М.Е. Компан и др. / Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 80–87.
- [19] Антонова, И.В. Применение материалов на основе графена в 2D печатных технологиях / И.В. Антонова // УФН. – 2017. – № 187. – С. 220–234.
- [20] Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт; под ред. В.М. Глазова. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. школа, 1982. – 528 с.
- [21] Энергетика малых металлических частиц / А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков, А.А. Дитц // Известия вузов. Физика. – 2011. – №11/3. – С. 336–342.
- [22] Лидоренко, Н.С. О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках / Н.С. Лидоренко, А.В. Сидякин // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 202. – № 3. – С. 566–569.
- [23] Сорокин, Л.М. Оценка энергетики ультрадисперсного вещества типа Al^*nAr / Л.М. Сорокин // Физика и химия обраб. материалов. – 1991. – № 1. – С. 136–138.
- [24] Петров, Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров. – Москва : Наука, 1982. – 359 с.
- [25] Губин, С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение / С.П. Губин. – Москва : Наука, 1987. – 263 с.
- [26] Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Справочник / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Я. Кокора. – Москва : Машиностроение, 1985. – 496 с.

- [27] Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. – Москва : Высшая школа, 1991. – 376 с.
- [28] Калверт, Дж. Фотохимия / Дж. Калверт, Дж. Питтс. – Москва : Мир, 1968. – 671 с.
- [29] Самойлов, О.Б. Безопасность ядерных энергетических установок / О.Б. Самойлов, Г.Б. Усынин, А.М. Бахметьев. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 280 с.
- [30] Telling, R.H. Radiation defects in graphite / R.H. Telling, M.I. Heggie // Phil Mag. – 2007. – V. 87. – P. 797–846.
- [31] Цыганов, А.А. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов / А.А. Цыганов и др. // Известия ТПУ. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 94–98.
- [32] Покровский, А.С. Запасённая энергия в графите, облучённом до высоких флюенсов нейтронов / А.С. Покровский, Е.П. Белан, Д.В. Харьков // Фундаментальные исследования. – 2005. – № 5. – С. 130–136.
- [33] Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь; под ред. Б.П. Жукова. – Москва : Янус-К, 2000. – 596 с.
- [34] Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 474–500.
- [35] Лямкин, А.И. Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродсодержащие соединения : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : специальность 01.04.14 "Теплофизика и теоретическая теплотехника" / А.И. Лямкин;

Красноярский государственный технический университет. – Красноярск, 2004. – 321 с.

- [36] Лямкина, Н.Э. Ударно-волновой синтез допированного хромом ультрадисперсного оксида алюминия и его свойства : дис. ...канд. техн. наук : специальность 05.16.06 "Порошковая металлургия и композиционные материалы" / Н.Э. Лямкина; Красноярский государственный технический университет. – Красноярск, 2005. – 112 с.
- [37] Им Тхек-де. Ударно-волновой синтез допированного хромом ультрадисперсного Al_2O_3 / Им Тхек-де, Н.Э. Лямкина, А.И. Лямкин и др. // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – Вып. 13. – С. 10–15.
- [38] Гурьев, Д.Л. Твердофазный синтез $ZnTe$ в ударных волнах / Д.Л. Гурьев, Ю.А. Гордополов, С.С. Бацанов // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 130–137.
- [39] Легированный хромом ультрадисперсный Al_2O_3 взрывного синтеза / Н.Э. Лямкина, Г.А. Чиганова, В.В. Слабко, М.А. Таранова // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 8. – С. 948–954.
- [40] Фортов, В.Е. Физика высоких плотностей энергии / В.Е. Фортов. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 712 с.
- [41] Блейхер, Г.А. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц / Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков. – Новосибирск : Наука, 2014. – 248 с.
- [42] Окс, Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: Физика, техника, применения / Е.М. Окс. – Томск : НТЛ, 2005. – 216 с.

- [43] Погребняк, А.Д. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц / А.Д. Погребняк, Н.И. Шумкова // ФИП. – 2003. – Т. 1. – № 2. – С. 108–136.
- [44] Погребняк, А.Д. Модификация металлических покрытий под действием низкоэнергетического сильноточного пучка электронов / А.Д. Погребняк, Н.И. Шумкова // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 6. – С. 13–16.
- [45] Овчаренко, В.Е. Модификация металлокерамического сплава электронно-импульсной обработкой его поверхности / В.Е. Овчаренко, С.Г. Псахье, О.В. Лапшин // Известия ТПУ. – 2004. – Т. 307. – № 6. – С. 27–32.
- [46] Нанотехнологии поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-плазменных технологий / А.И. Лотков, С.Г. Псахье, А.Г. Князева и др. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
- [47] Куликов, В.Д. Электризация высокоомных материалов в мощных полях импульсной радиации / В.Д. Куликов. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2004. – 176 с.
- [48] Громов, В.В. Электрический заряд в облученных диэлектриках и их свойства / В.В. Громов // Успехи химии – 1993. – Т. 62. – Вып. 11. – С. 1064–1077.
- [49] Корлисс, Х. Источники энергии на радиоактивных изотопах / Х. Корлисс, Д. Харви. – Москва : Мир, 1967. – 414 с.
- [50] Громов, В.В. Электрический заряд в облученных материалах / В.В. Громов. – Москва : Энергоиздат, 1982. – 112 с.

- [51] Мамонтов, А.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения / А.П. Мамонтов, И.П. Чернов. – Томск : Дельтаплан, 2009. – 288 с.
- [52] Чернов, И.П. Упорядочение структуры кристаллов ионизирующим излучением (эффект малых доз ионизирующего излучения) / И.П. Чернов, А.П. Мамонтов // Известия ТПУ. – 2000. – Т. 303. – № 1. – С. 74–80.
- [53] Биленко, Д.И. Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические свойства мезопористого кремния // Д.И. Биленко и др. / Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 57–63.
- [54] Комарь, В.К. Влияние ультрамалых доз ионизирующего излучения на диэлектрические свойства кристаллов CdZnTe с аномально высокой поляризуемостью // В.К. Комарь и др. / Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – Вып. 13. – С. 1–8.
- [55] Gross, B. Irradiation effects in borosilicate glass / B. Gross // J. Phys. Rev. – 1957. – V. 107. – P. 368–374.
- [56] Gross, B. Compton current and polarization in gamma-irradiated dielectrics / B. Gross // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36. – P. 1635–1641.
- [57] Диссипация энергии волны напряжений и структурные изменения в сталях, облученных импульсным электронным пучком / Ю.Ф. Иванов, В.И. Итин, С.В. Лыков и др. // ДАН СССР. – 1991. – Т. 38. – № 6. – С. 1192–1196.
- [58] Панин, В.Е. Аномальный массоперенос, фазовые и структурные превращения в $\alpha\text{-Fe}$ при электронном импульсном воздействии / В.Е. Панин, В.Л. Теплоухов, Л.В. Сахнова и др. // Известия вузов. Физика. – 1994. – Т. 37. – № 4. – С. 95–99.

- [59] Sutton, W.H. Microwave processing of ceramic materials / W.H. Sutton // American Ceramic Society Bulletin. – 1989. – V. 168. – P. 376–386.
- [60] Jacob, J. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials / J. Jacob, L.H.L. Chia, F.Y.C. Boey // J Mater Sci. – 1995. – V. 30: 5321–7.
- [61] Kappe, C.O. Practical microwave synthesis for organic synthesis // C.O. Kappe, D. Dallinger, S.S. Murphree. – Weinheim : Wiley-VCH, 2009. – 330 p.
- [62] An investigation into the influence of microwave treatment on mineral ore comminution / S.W. Kingman, K. Jackson, S.M. Bradshaw, N.A. Rowson, R. Greenwood // Powder Technology. – 2004. – V. 146. – Iss. 3. – P. 176–184.
- [63] Pilla, A.A. Nonthermal electromagnetic fields: from first messenger to therapeutic applications / A.A. Pilla // Electromagn. Biol. Med. – 2013. – V. 32. – P. 123–136.
- [64] Okhrimenko, O.B. A model for non-thermal action of microwave radiation on oxide film/semiconductor structures / O.B. Okhrimenko // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2014. – V. 17. – № 3. – P. 227–231.
- [65] Диденко, А.Н. СВЧ-энергетика: теория и практика / А.Н. Диденко. – Москва : Наука, 2003. – 446 с.
- [66] Редько, Р.А. Влияние СВЧ-обработок на люминесцентные свойства монокристаллов CdS и CdTe:Cl / Р.А. Редько и др. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – Вып. 7. – С. 916–919.
- [67] Дефектная структура меди после воздействия мощного импульсного электромагнитного излучения СВЧ-диапазона / А.Н. Диденко, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев и др. // Докл. РАН. – 1994. – Т. 346. – № 5. – С. 918–926.

- [68] Бурцев, В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский. – Москва : Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
- [69] Лебедев, С.В. Некоторые аномалии в поведении металлов, нагреваемых импульсами тока большой плотности / С.В. Лебедев, С.Э. Хайкин // ЖЭТФ. – 1954. – Т. 26. – № 5. – С. 629–639.
- [70] Искольдский, А.М. Электрический взрыв проводников. Устойчивость фронта фазового превращения. Препринт № 32 ИАиЭТАИ СССР / А.М. Искольдский, В.К. Пикус, Я.Г. Энельбаум. – Новосибирск : ИАиЭ, 1976.
- [71] Действие излучения большой мощности на металлы / С.И. Анисимов, Я.А. Имис, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. – Москва : Наука, 1970. – 272 с.
- [72] Назаренко, О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / О.Б. Назаренко. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.
- [73] Яблуновский, Г.В. Вопросы энергетики малых металлических частиц / Г.В. Яблуновский. – Черкассы, 1986. – С. 6–16. – Деп. ВИНТИ № 1163-ХП-86.
- [74] Ильин, А.П. Диссипация энергии и диспергирование металлов в условиях электрического взрыва проводников / А.П. Ильин, Д.В. Тихонов // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 6. – С. 60–62.
- [75] Кан, Р.У. Физическое металловедение: Т. 2 Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / Р.У. Кан, П.Т. Хаазен. – Москва : Металлургия, 1978. – 624 с.
- [76] Ильин, А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях /

- А.П. Ильин // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 93–97.
- [77] Структурно-энергетические процессы при электрическом взрыве проводников / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов и др. // Известия вузов. Физика. – 2002. – № 12. – С. 31–34.
- [78] Столович, Н.Н. Электровзрывные преобразователи энергии / Н.Н. Столович. – Минск : Наука и техника, 1983. – 151 с.
- [79] Разрушение медных проводников при протекании по ним тока плотностью большей 10^7 А/см² / С.Н. Колгатин, М.Л. Лев, Б.П. Перегуд и др. // Журнал технической физики. – 1989. – Т. 59. – № 9. – С. 123–133.
- [80] Гаврилов В.Н. Динамика разлета продуктов электрического взрыва проводников : дис. ...канд. физ.-мат. наук : специальность 01.04.13 "Электрофизика, электрофизические установки" / В.Н. Гаврилов. – Екатеринбург, 1993. – 112 с.
- [81] Гаврилов, В.Н. Получение частиц методом электрического взрыва проводника / В.Н. Гаврилов, Е.А. Литвинов // Прикладная математика и техническая физика. – 1993. – № 6. – С. 28–35.
- [82] Смирнов, Б.В. Кластерная плазма / Б.В. Смирнов // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – № 5. – С. 495–534.
- [83] Electrical explosion as a metal treatment by electrical current of high power / Y.S. Kwon, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov, A.N. Grigoriev, O.B. Nazarenko // Proc. of 20th Int. Conf. on Heat Treatment. – Czechia, Jihlava, 2004. – P. 419–422.
- [84] Ильин, А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

- [85] Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков : дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Яворовский. – Томск, 1982. – 127 с.
- [86] Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
- [87] Горение нанопорошков металлов ; под ред. А.А. Громова. – Томск : Дельтаплан, 2008. – 382 с.
- [88] Коршунов, А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе / А.В. Коршунов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 5–11.
- [89] Ильин, А.П. Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем / А.П. Ильин и др. // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36. – № 2. – С. 56–59.
- [90] Hunter, M. Natural and thermally formed oxide films on aluminium / M. Hunter, P. Fowle // Electrochem. Soc. – 1956. – V. 3. – № 9. – P. 482–485.
- [91] Vargel, C. Corrosion of aluminium / C. Vargel. – Hardbound : Elsevier, 2004. – 700 p.
- [92] Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. – Москва : Изд-во ин. лит., 1963. – Ч. 2. – 276 с.
- [93] Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. – Киев : Наукова думка, 1969. – 390 с.

- [94] Седой, В.С. Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления / В.С. Седой, В.В. Валевиц // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 14. – С. 81–84.
- [95] Громов, А.А. Проблемы пассивации ультрадисперсных порошков алюминия / А.А. Громов, А.П. Ильин, Д.В. Тихонов // Перспективные материалы. – 2003. – № 2. – С. 95–101.
- [96] Ляшко, А.П. Модифицирование поверхности субмикронных порошков алюминия / А.П. Ляшко, А.П. Ильин, Г.Г. Савельев // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66. – Вып. 6. – С. 1230–1233.
- [97] Патент № 2407610 Российская Федерация. Способ пассивирования тонкого порошка алюминия : опубл. 27.12.2010 / Милехин Ю.М., Фельдман В.Д., Змановский С.В. и др. – 11 с.
- [98] Патент № 2508964 Российская Федерация. Способ распыления расплавленных металлов : опубл. 10.03.2014/ Змановский С.В., Архипов В.А., Жуков А.С. – 9 с.
- [99] Патент № 2521112 Российская Федерация. Способ определения максимального размера и концентрации субмикронных аэрозольных частиц : опубл. 27.06.2014 / Змановский С.В., Архипов В.А., Жуков А.С. и др. – 12 с.
- [100] Патент № 2522805 Российская Федерация. Способ определения смачиваемости мелкодисперсных порошков : опубл. 20.07.2014 / Архипов В.А., Змановский С.В., Палеев Д.Ю. и др.. – 16 с.

- [101] Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ϵ -Fe₂O₃ / A. Sivkov, E. Naiden, A. Ivashutenko, I. Shanenkov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V. 405. – P. 158–168.
- [102] Sivkov, A. High-speed thermal plasma deposition of copper coating on aluminum surface with strong substrate adhesion and low transient resistivity / A. Sivkov et al. // Surface and Coatings Technology : Scientific Journal. – 2016. – V. 292. – P. 63–71.
- [103] Sivkov, A.A. Deposition of a TiC/Ti coating with a strong substrate adhesion using a high-speed plasma jet / A. A. Sivkov et al. // Surface and Coatings Technology: Scientific Journal. – 2016. – V. 291. – P. 1–6.
- [104] Сивков, А.А. Исследование ультрадисперсного продукта динамического синтеза в системе С-N методом электронной микроскопии высокого разрешения / А. А. Сивков, А.Я. Пак // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 4. – С. 85–91.
- [105] Сивков, А.А. Динамический синтез ультрадисперсных кристаллических фаз системы С-N / А.А. Сивков, Е.П. Найден, А.Я. Пак // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 5. – С. 22–30.
- [106] Гаджиев, С.И. Энергетика алюминия в ультрадисперсном состоянии / С.И. Гаджиев и др. // Физикохимия ультрадисперсных порошков. – Томск : Изд-во ТПУ, 1990. – С. 62–67.
- [107] Ильин, А.И. Стеклообразные структуры подвергнутые действию высокоэнергетических пучков / А.И. Ильин, В.С. Крапошин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 6. – С. 5–16.

- [108] Металлические стекла, ионная структура, электронный перенос и кристаллизация ; под ред. Г.Гюнтеродта, Г. Бека. – Москва : Мир, 1983. – 376 с.
- [109] Ключников, В.А. Особенности термических исследований высокодисперсных порошков / В.А. Ключников и др. // Физикохимия ультрадисперсных порошков. – Томск : Изд-во ТПУ, 1990. – С. 24–27.
- [110] Ильин, А.П. Пороговые явления в ультрадисперсных порошках / А.П. Ильин и др. // Тез. докл. 1 междунар. конф. ННК-92. – Барнаул : Изд-во Алтайского политехнич. ин-та, 1992. – С. 67–68.
- [111] Ильин, А.П. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–37.
- [112] Ильин, А.П. Электрохимические свойства электровзрывных энергонасыщенных порошков меди и серебра / А.П. Ильин, Л.Ф. Трушина, Н.Г. Родкевич // ФХОМ. – 1995. – № 3. – С. 122–125.
- [113] Ильин, А.П. Об активности порошков алюминия / А.П. Ильин, А.А. Громов, Г.В. Яблуновский // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
- [114] Гурвич, Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич и др. – Москва : Наука, 1974. – 351 с.
- [115] Аврорин, Е.Н. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества / Е.Н. Аврорин и др. // УФН. – 1993. – Т. 163. – № 5. – С. 1–34.

- [116] Патент № 2424085 Российская Федерация. Способ получения газопоглотителя из порошка титана : заявл. 29.03.2010 ; опубл. 20.07.2011 / Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. – 7 с.
- [117] Патент № 2418779 Российская Федерация. Состав термитного топлива : заявл. 04.02.2010 ; опубл. 20.05.2011 / Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. – 5 с.
- [118] Ilyin, A.P. 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.
- [119] 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. – P. 28096–28103.
- [120] СВС в электрических и магнитных полях / Ю.М. Максимов, В.И. Итин, В.К. Смоляков, А.И. Кирдяшкин // Вестник РФФИ. – 2005. – № 2. – С. 18–34.
- [121] Дифракционные исследования процесса горения нанопорошка алюминия / А.П. Ильин, Н.А. Тимченко, А.В. Мостовщиков и др. // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 11/2. – С. 389–394.
- [122] Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва : Наука, 1978. – 791 с.
- [123] Мисочко, О.В. Неклассические состояния возбуждений кристаллической решётки: сжатые и запутанные фононы / О.В. Мисочко // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – № 9. – С. 917–933.

- [124] Ильин, А.П. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, Н.А. Тимченко // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 72–76.
- [125] Мостовщиков, А.В. Фазовый состав продуктов сгорания компактированного нанопорошка алюминия / А.В. Мостовщиков // Химическая физика и актуальные проблемы энергетики. – Томск : ТПУ, 2012. – С. 191–192.
- [126] Ильин, А.П. Эффект полупроницаемой мембраны при горении нанопорошка алюминия в воздухе / А. В. Мостовщиков, А. П. Ильин // Материалы II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова, 28 февраля – 2 марта 2012 г., Караганда в 2 т. / Карагандинский государственный университет; Национальный исследовательский Томский политехнический университет; Институт химических наук им. А. Б. Бектурова. – 2012. – Т. 2. – С. 133–135.
- [127] Ilyin, A.P. 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.
- [128] Патент № 2551513 Российская Федерация. Способ получения нитрида алюминия : заявл. 12.05.2014 ; опубл. 27.05.2015 / Ильин А.П., Мостовщиков А.В. – 5 с.
- [129] Ильин, А.П. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–74.

- [130] Зажигание пиротехнических составов, содержащих перхлорат аммония+алюминий, лазерным излучением миллисекундной длительности / В.В. Медведев, В.П. Ципилев, А.П. Ильин и др. // Химическая физика. – 2005. – Т. 24. – № 11. – С. 94–96.
- [131] Коптелов, А.А. Особенности термического разложения перхлората аммония, подвергнутого воздействию гамма-излучения / А.А. Коптелов, Ю.М. Милёхин // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 6. – С. 69–74.
- [132] Банерджи, С. Смесевые твердотопливные составы на основе перхлората аммония с плато на зависимости скорости горения от давления / С. Банерджи, С.Р. Чакраварти // Физика горения и взрыва. – 2007. – № 4. – С. 73–81.
- [133] Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем / Е.М. Попенко, А.А. Громов, Ю.Ю. Шамина и др. // Физика горения и взрыва. – 2007. – № 1. – С. 54–59.
- [134] Laser monitor for non-destructive testing of materials and processes shielded by intensive background lighting / G.S. Evtushenko, M.V. Trigub, F.A. Gubarev, T.G. Evtushenko, S.N. Torgaev, D.V. Shiyarov // Rev. Sci. Instrum. – 2014. – V. 85. – P. 033111-1–033111.
- [135] Fedorov, A.I. Comparison of CuBr-laser frequency operation modes / A.I. Fedorov, D.V. Shiyarov // Proc. SPIE. – 2015. – V. 9810. – Article number 981006.
- [136] Effect of gas mixture composition and pump conditions on the parameters of the CuBr-Ne-H₂ (HBr) laser / D.V. Shiyarov, G.S. Evtushenko, V.B. Sukhanov, V.F. Fedorov // Quantum Electronics. – 2007. – V. 37. – № 1. – P. 49–52.

- [137] Influence of the discharge circuit inductance on output characteristics of a CuBr laser / F.A. Gubarev, M.V. Trigub, G.S. Evtushenko, K.V. Fedorov // *Atmospheric and Oceanic Optics*. – 2013. – V. 26. – № 6. – P. 559–564.
- [138] Gain characteristics of large volume CuBr laser active media / F.A. Gubarev, V.O. Troitskiy, M.V. Trigub, V.B. Sukhanov // *Optics Communications*. – 2011. – V. 284. – № 10–11. – P. 2565–2568.
- [139] Copper bromide vapour laser with an output pulse duration of up to 320 ns / F.A. Gubarev, V.F. Fedorov, K.V. Fedorov, D.V. Shiyanov, G.S. Evtushenko // *Quantum Electronics*. – 2016. – V. 46. – № 1. – P. 57–60.
- [140] Gubarev, F.A. A mirror based scheme laser projection microscope / F.A. Gubarev, M.S. Klenovskii, L. Li // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 81. – Article number 012016.
- [141] Radial distribution of an amplified radiation in a CuBr vapor brightness amplifier used in laser monitors / F.A. Gubarev, M.V. Trigub, M.S. Klenovskii, L. Lin, G.S. Evtushenko // *Applied Physics B*. – 2016. – V. 122. – № 1. – P. 1–7.
- [142] CuBr laser excited by a capacitively coupled longitudinal discharge / F.A. Gubarev, V.B. Sukhanov, G.S. Evtushenko, V.F. Fedorov, D.V. Shiyanov // *IEEE J. Quantum Electronics*. – 2009. – V. 45. – № 2. – P. 171–177.
- [143] A computational algorithm for designing an active optical system with an image intensifier / M.V. Trigub, N.A. Agapov, G.S. Evtushenko, F.A. Gubarev // *Russian Physics Journal*. – 2013. – V. 56. – № 5. – P. 588–591.
- [144] Monitoring of aluminum nanopowder combustion 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.

- [145] Gromov, A.A. Nitride ceramics: combustion synthesis, properties and applications / A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. – Weinheim : Wiley-VCH, 2015. – 360 p.
- [146] Ильин, А.П. 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.
- [147] Патент № 2437968 Способ получения микрокристаллов нитрида алюминия : заявл. 01.07.2010 ; опубл. 27.12.2011 / Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. – 5 с.
- [148] Ильин, А.П. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, Л.О. Роот // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 20. – С. 49–53.
- [149] Патент № 2421395 Российская Федерация. Способ получения нитрида алюминия : заявл. 21.12.2009 ; опубл. 20.06.2011 / Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. – 4 с.
- [150] Ильин, А.П. 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.
- [151] Mostovshchikov, A. Morphology of aluminum nanopowder combustion products in a magnetic field in air / A. Mostovshchikov, A. Ilyin, I. Zabrodina // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 685. – P. 516–520.
- [152] Мостовщиков, А.В. Синтез нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в режиме теплового взрыва в воздухе при действии магнитного и электрического полей: дисс. ... канд. техн. наук : специальность 05.17.11,

- 01.04.07 "Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов", "Физика конденсированного состояния" / А.В. Мостовщиков ; Томский политехнический университет. – Томск, 2014. – 143 с.
- [153] Мостовщиков, А.В. Влияние однородных магнитного и электрического полей на микроструктурные и субструктурные характеристики продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе / А.В. Мостовщиков и др. // ЖТФ. – 2016. – Т. 86. – Вып. 12. – С. 95–98.
- [154] Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – Москва : Мир, 1974. – 540 с.
- [155] Эльбаум, Э. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава / Э. Эльбаум // Успехи физических наук. – 1963. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 545–584.
- [156] Киселев, В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. – Москва : Изд-во Моск. Ун-та, ФФ МГУ, 1999. – 284 с.
- [157] Багдасаров, Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х.С. Багдасаров. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.
- [158] Лякишев, Н.П. Металлические монокристаллы / Н.П. Лякишев, Г.С. Бурханов. – Москва : ЭЛИЗ, 2002. – 312 с.
- [159] Вайнгард, У. Введение в физику кристаллизации металлов / У. Вайнгард. – Москва : Изд-во МИР, 1967. – 154 с.
- [160] Бережкова, Г.В. Нитевидные кристаллы / Г.В. Бережкова. – Москва : Наука, 1969. – 158 с.
- [161] Ильин, А.П. 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.
- [162] Алюминий: свойства и физическое металловедение: справ. изд. Пер. с англ. ; под ред. Дж.Е. Хэтча. – Москва : Металлургия, 1989. – 422 с.
- [163] Сухаревский, М. Взрывчатые вещества и взрывные работы / М. Сухаревский. – Москва : Гостехиздат, 1923. – Т. 1. – 911 с.
- [164] Шидловский, А.А. Основы пиротехники / А.А. Шидловский. – Москва : Машиностроение, 1973. – 320 с.
- [165] Сарнер, С. Химия ракетных топлив / С. Сарнер. – Москва : Мир, 1969. – 488 с.
- [166] Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учебник ; под ред. Б.С. Митина. – Москва : Металлургия, 1987. – 792 с.
- [167] Патент № 2210616 Российская Федерация. Порошок на основе железа : опубл. 20.08.2003 / Витэйкер Й.Р., Перрин К. – 10 с.
- [168] О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревании на воздухе // В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, М.А. Булатов и др. / Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 45–49.
- [169] Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов. – Москва : Металлурги, 1980. – 496 с.
- [170] Изучение свойств металлических порошков: методические указания к лабораторным работам по курсу «Материаловедение и технология материалов» / сост. Е.Е. Барышев. – Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2006. – 26 с.

- [171] 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.
- [172] Current status and future development of the electroexplosive technology / Y.S. Kwon, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov et al. // KORUS'2003: Proceedings of the 7th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology. – Ulsan, 2003. – V. 1. – P. 175.
- [173] Mostovshchikov, A.V. Structural and energy state of electro-explosive aluminum nanopowder / A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, M.A. Zakharova // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 712. – P. 215–219.
- [174] Мейснер, Л.Л. Анализ методами рентгеновской дифрактометрии градиента внутренних напряжений в никелиде титана после электронно-пучковой обработки поверхности / Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков и др. // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15. – № 3. – С. 79–89.
- [175] Мостовщиков, А.В. Запасание энергии нанопорошком алюминия в напряженно-деформированном состоянии кристаллической решётки / А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, М.А. Захарова // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 2. – С. 77–82.
- [176] Genzel, Ch. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture / Ch. Genzel // Phys. stat. sol. (a). – 1998. – V. 165. – P. 347–360.
- [177] The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air, Russ. / A.V. Korshunov, A.P. Il'in, N.I. Radishevskaya, T.P. Morozova // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 84. – № 9. – P. 576–584.

- [178] Beckstead, M.W. A summary of aluminum combustion, RTO/VKI special course on internal aerodynamics in solid rocket propulsion / M.W. Beckstead, RTO-EN-023. 2004. – 46 p.
- [179] Characterization of aluminum powders. parameters of reactivity of aluminum powders / A. Ilyin, A. Gromov, V. An et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – V. 27. – № 6. – P. 361–364.
- [180] Zarko, V.E. Energetic nanomaterials: synthesis, characterization, and application / V.E. Zarko, A.A. Gromov. – Amsterdam : Elsevier, 2016. – 374 p.
- [181] Влияние СВЧ-излучения на термическую стабильность нанопорошка алюминия / А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, П.Ю. Чумерин и др. // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – Вып. 7. – С. 17–22.
- [182] Вакуумная СВЧ электроника: сборник обзоров (коллектив авторов). – Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2002. – 160 с.
- [183] 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.
- [184] Изменение термохимических параметров нанопорошка алюминия после облучения потоком ускоренных электронов / А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.С. Егоров, М.А. Захарова // Вестник Том. гос. ун-та. Химия. – 2015. – № 2. – С. 6–13.
- [185] A high-repetition rate pulsed electron accelerator / I. Egorov, V. Esipov, G. Remnev et al. // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2013. – V. 20. – № 4. – P. 1334–1339.

- [186] The Astra repetitive-pulse electron accelerator / I.S. Egorov, M.I. Kaikanov, E.I. Lukonin et al. // Instruments and Experimental Techniques. – 2013. – V. 56. – № 5. – P. 568–570.
- [187] A self-triggering system for a cold-cathode thyatron in a pulse voltage generator / I.S. Egorov, V.S. Esipov, E.I. Lukonin et al. // Instruments and Experimental Techniques. – 2014. – V. 58. – Iss. 1. – P. 64–66.
- [188] Степовик, А.П. Диагностика мощных пучков электронов с помощью калориметров полного поглощения / А.П. Степовик, Д.В. Хмельницкий // Прикладная механика и техническая физика. – 2003. – Т. 44. – № 262. – С. 4–11.
- [189] Multifunctional X-ray lithography station at VEPP-3 / B.G. Goldenberg, A.G. Lemzyakov, V.P. Nazmov, V.F. Pindyurin // Physics Procedia. – 2016. – V. 84. – P. 205–212.
- [190] Piminov, P.A. Synchrotron radiation research and application at VEPP-4 / P.A. Piminov et al. // Physics Procedia. – 2016. – V. 84. – P. 19–26.
- [191] Коршунов, А.В. Окисление металлов в наноструктурированном и нанодисперсном состоянии / А.В. Коршунов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 336 с.
- [192] 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.
- [193] Погребняк, А.Д. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия

- пучков частиц / А.Д. Погребняк, О.П. Кульментьева // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1. – № 2. – С. 108–136.
- [194] Влияние ионно-лучевой обработки мощными импульсными пучками на физико-химическое состояние поверхностных слоев и усталостную прочность сплава ЭП718И / В.А. Шулов, Г.Е. Ремнев, В.Н. Кащеев и др. // ФиХОМ. – 1992. – № 6. – С. 28–35.
- [195] Быков, В.П. Лазерная электродинамика. Элементарные и когерентные процессы при взаимодействии лазерного излучения с веществом / В.П. Быков. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 384 с.
- [196] Рэди, Дж. Действие мощного лазерного излучения / Дж. Рэди. Пер. с англ. – Москва : Мир, 1974. – 468 с.
- [197] Влияние перхлората аммония на активность порошков алюминия различной дисперсности / В.В. Медведев, А.А. Решетов, С.В. Змановский, А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков и др. // Известия вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. № 9/3. – С. 180–182.
- [198] Сыркин. В.Г. Карбонилы металлов / В.Г. Сыркин. – Москва : Химия, 1983. – 200 с.
- [199] Патент № 2657677 Российская Федерация. Способ модифицирования микро- и нанопорошков алюминия : заявл. 28.08.2017 ; опубл. 14.06.2018 / Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Чумерин П.Ю. – 7 с.
- [200] Параметры активности нано- и микропорошков железа и алюминия при окислении в воздухе после СВЧ-облучения / А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, П.Ю. Чумерин, Ю.Г. Юшков // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1259–1263.

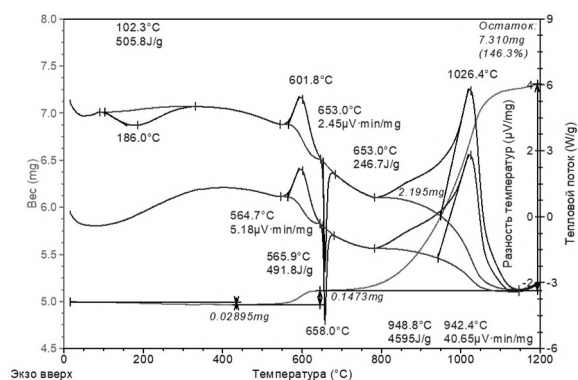
- [201] Heating metallic powders by microwaves: experiment and theory / V.D. Buchelnikov, D.V. Louzguine, G. Xie, S. Li, et al. // Journal of Applied Physics. – 2008. – V.104(11): 113050–113050-10.
- [202] Ignatenko, M. Effective permittivity and permeability of coated metal powders at microwave frequency / M. Ignatenko, M. Tanaka // Physica B. – 2010. – V. 405. – P. 352–358.
- [203] Auerkari, P. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics / P. Auerkari. – Espoo, Finland : VTT Offsetpiano, 1996. – 11 p.
- [204] Кузнецов, Г.В. Разностные методы решения задачи теплопроводности : учебное пособие / Г.В. Кузнецов, М.А. Шермет. – Томск : Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.
- [205] Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений / Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Д.А. Солопихин, и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 20–23.
- [206] Краткий справочник физико-химических величин. – изд. 8-е, перераб. ; под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономарёвой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
- [207] Коулсон, Ч. Валентность / Ч. Коулсон. – Москва : Мир, 1965. – 427 с.
- [208] Бонч-Бруевич, А.М., Многофотонные процессы / А.М. Бонч-Бруевич, В.А. Ходовой // УФН. – 1965. – Т. 85. – С. 5–64.
- [209] Гладун, А.Д., Внешний многоквантовый фотоэффект / А.Д. Гладун, П.П. Барашев // УФН. – 1969. – Т. 98. – С. 493–524.

- [210] Делоне, Н.Б., Многофотонная ионизация атомов: новые эффекты / Н.Б. Делоне, М.В. Федоров // УФН. – 1989. – Т. 158. – С. 215–253.
- [211] Физическая энциклопедия : в 5 т. Т. 2: Добротность. Магнитооптика ; гл. ред. А.М. Прохоров. – Москва : Советская энциклопедия, 1990. – 704 с.
- [212] 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.
- [213] Microwave irradiation directly excites semiconductor catalyst to produce electric current or electron-holes pairs / J. Zhou, Z. You, W. Xu et al. // Scientific Reports. – 2019. – V. 9: 5470.
- [214] Григорович, К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах / К.В. Григорович // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 1. – С. 23–34.
- [215] 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.
- [216] Ильин, А.П. 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.
- [217] Толбанова, Л.О. Структурные и химические превращения в нанопорошках меди при нагревании в воздухе / Л.О. Толбанова, А.В. Мостовщиков, А.П.

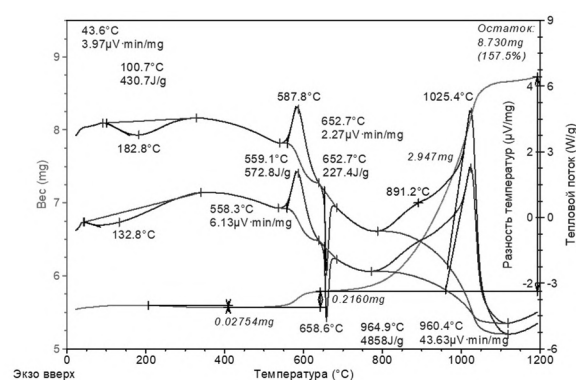
- Ильин // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 16–18.
- [218] Measuring the changes in copper nanopowder conductivity during heating as a method for diagnosing its thermal stability / A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.K. Zabrodina, et al. // KEM. – 2018. – V. 769. – P. 146–151.
- [219] 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.
- [220] Технический анализ / К.Н. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик, М.М. Гернер. – Москва : Высшая школа, 1972. – 489 с.
- [221] Сборник лабораторных работ по внутренней баллистике / В.П. Волков, В.А. Кузьмин, Н.П. Медведева, Л.Н. Ревягин. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1981. – 152 с.
- [222] Барсуков, В.Д. Подводное зажигание и горение унитарных твердых топлив. Теория, эксперимент, технические приложения / В.Д. Барсуков, С.В. Голдаев. – Томск : Изд-во Том ун-та, 2003. – 352 с.
- [223] Архипов, В.А. Основы теории инженерно-физического эксперимента. / В.А. Архипов, А.П. Березиков. – Томск : Изд-во ТПУ, 2007. – 150 с.
- [224] Harrison, N. Handbook of nuclear radiation effects / N. Harrison et al. – California : Riverside, 1956. – 122 p.
- [225] Василенко, О.И. Радиационная экология / О.И. Василенко. – Москва : Медицина, 2004. – 216 с.

- [226] Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of extinguishing. Handbook ; Eds. A.N. Baratova, A.Y.A. Korolchenko. – Мобисцц : Chemistry, 1990. – 325 p.
- [227] Процессы массопереноса при спекании ; под ред. В.В. Скорохода. – Киев : Наукова думка, 1987. – 152 с.
- [228] Фазовый состав керамических порошков, синтезированных сжиганием нанопорошка алюминия в воздухе, с ростом массы образцов / Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков, Т.В. Коновчук и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2020. – № 1–2. – С. 10–13.
- [229] Бугаенко, Л.Т. Химия высоких энергий / Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – Москва : Химия, 1988. – 368 с.
- [230] Влияние бета-облучения на параметры активности микропорошков алюминия / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, Л.О. Роот, С.В. Змановский, Д.В. Исмаилов, Г.У. Рузиева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 8. – С. 87–93.
- [231] Действие гамма-облучения на параметры активности микропорошков алюминия / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, С.В. Змановский, В.В. Смирнова, Д.В. Исмаилов, Г.У. Рузиева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 5. – С. 201–207.

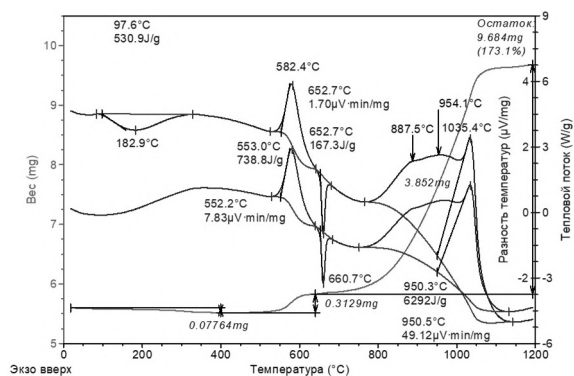
Приложение 1. Термограммы микро- и нанопорошков металлов



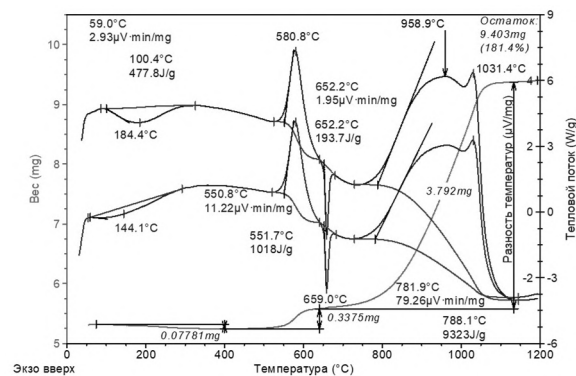
а) масса навески 4,9970 мг



б) масса навески 5,5420 мг

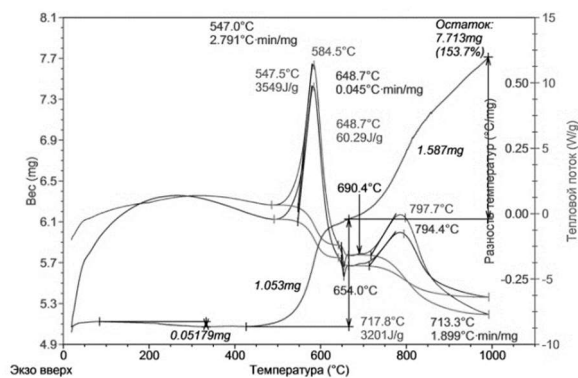


в) масса навески 5,5960 мг

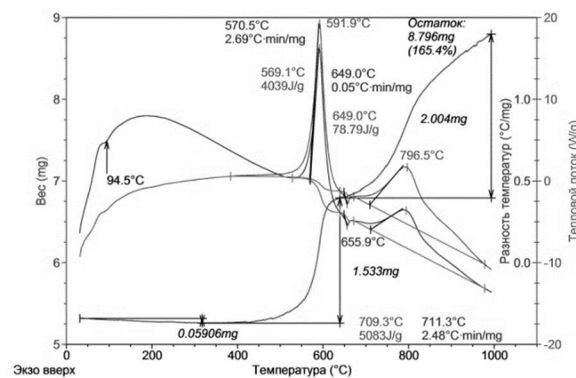


г) масса навески 5,1830 мг

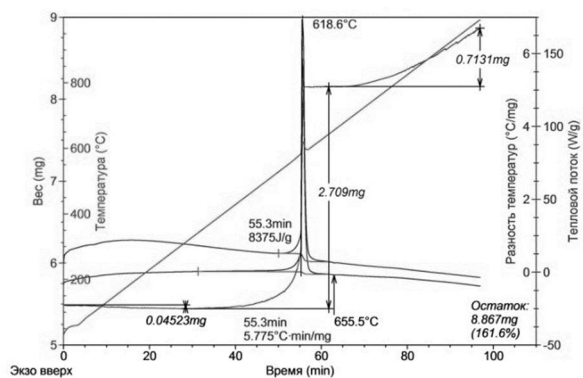
Рис. 1. Термограммы микронного порошка алюминия марок АСД-6 (а), АСД-6М (б), АСД-8 (в), АСД-10 (г). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера: воздух



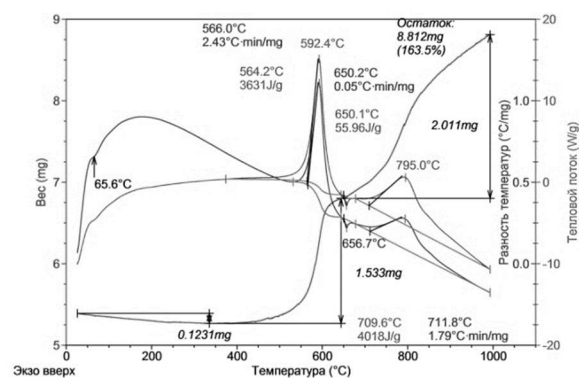
а) масса навески 5,0190 мг



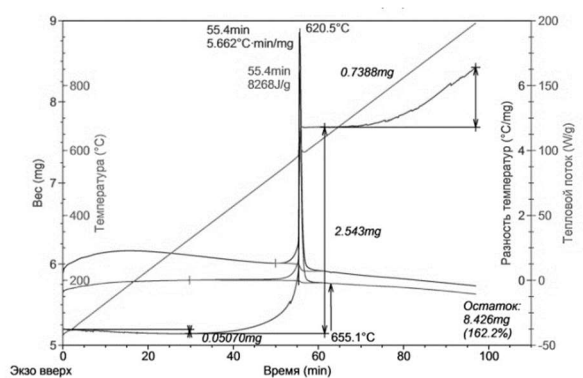
б) масса навески 5,3180 мг



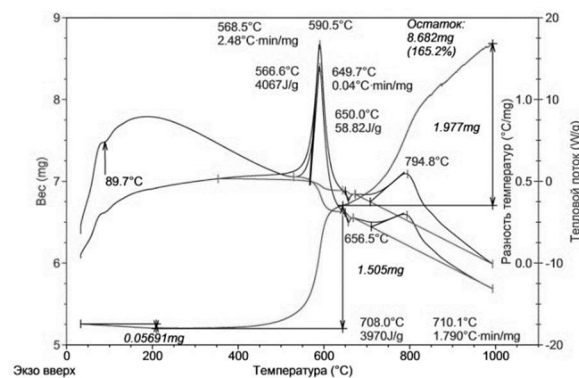
в) масса навески 5,4880 мг



г) масса навески 5,3910 мг

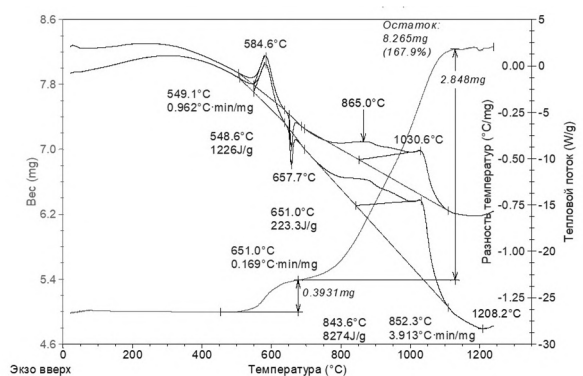


д) масса навески 5,1940 мг

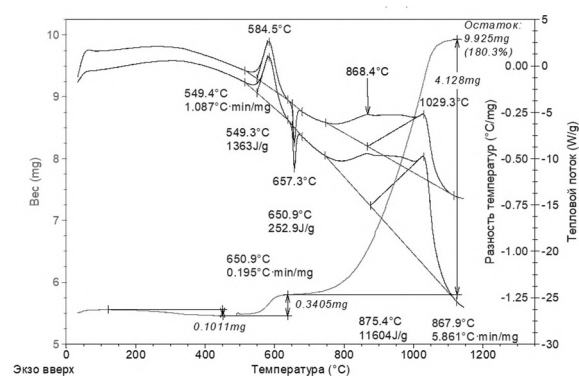


е) масса навески 5,2560 мг

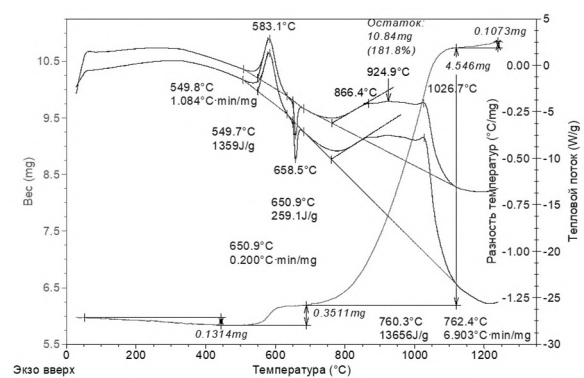
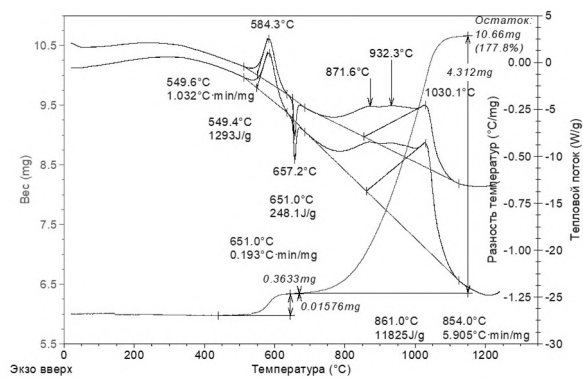
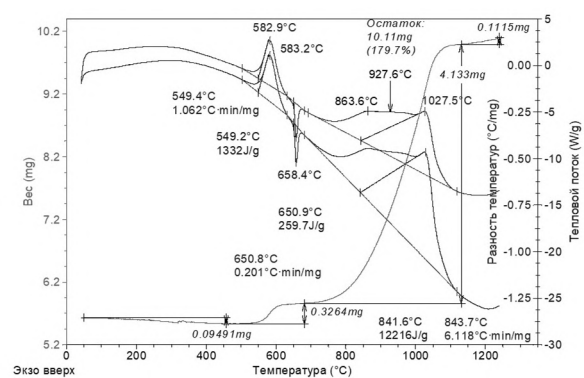
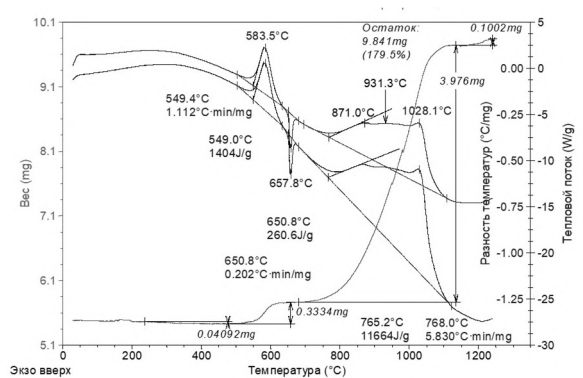
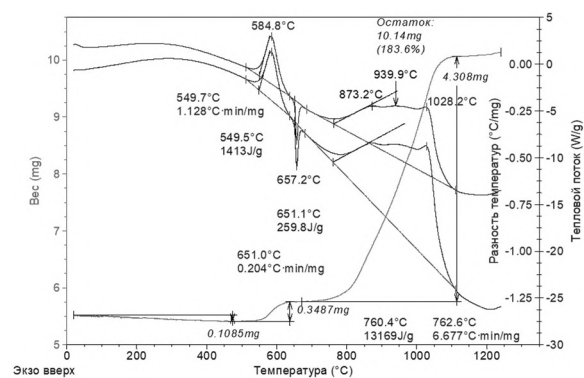
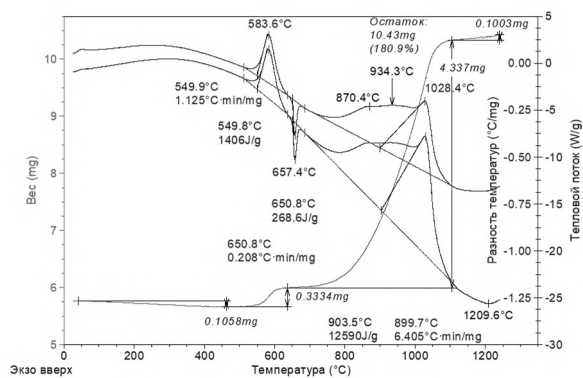
Рис. 2. Термограммы нанопорошка алюминия после СВЧ-облучения, частота 9,4 ГГц. Время облучения, секунды: 0 (а), 5 (б), 10 (в), 16 (г), 20 (д), 25 (е). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – воздух

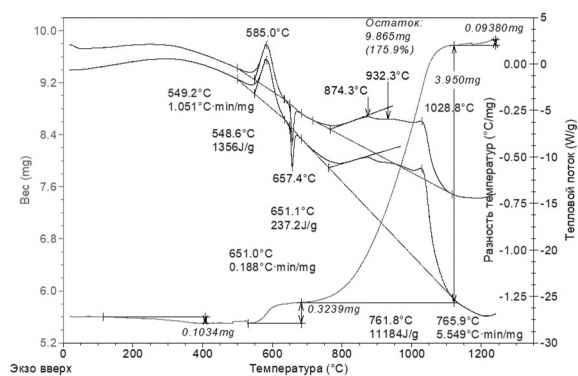


а) масса навески 4,9230 мг

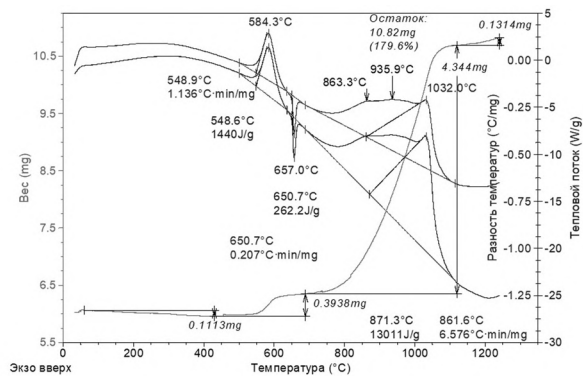


б) масса навески 5,5060 мг

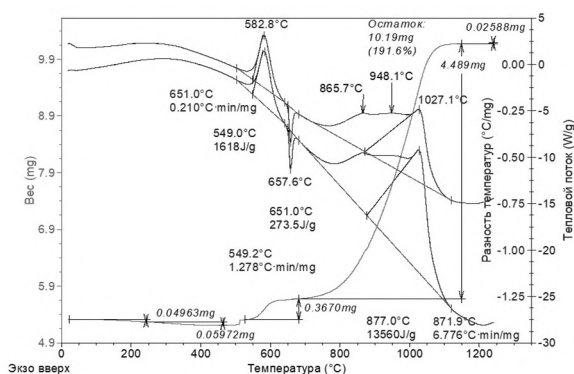




и) масса навески 5,6070 мг

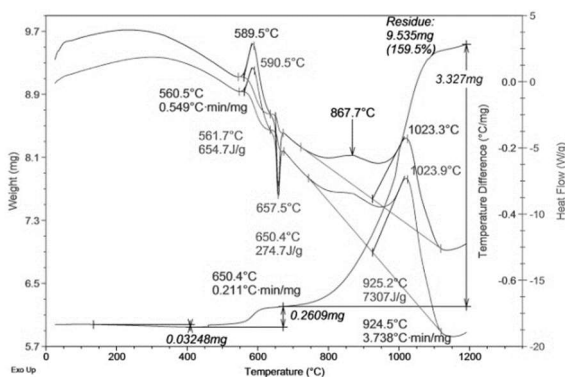


к) масса навески 6,0270 мг

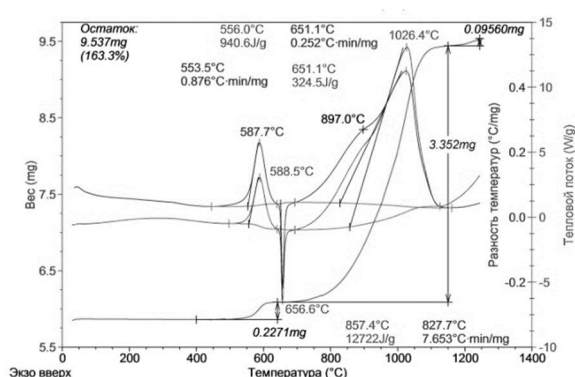


л) масса навески 5,3180 мг

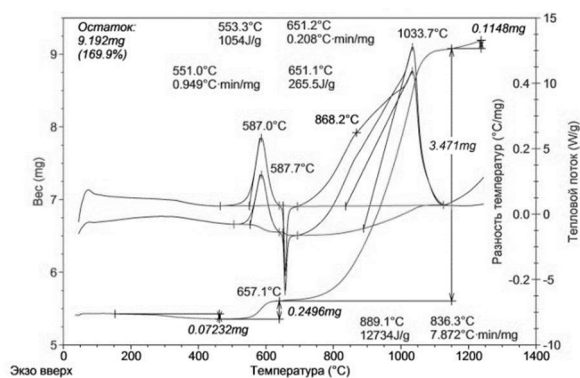
Рис. 3. Термограммы микронного порошка алюминия АСД-10 после СВЧ-излучения. Частота излучения 9,4 ГГц. Время облучения, секунды: 0 (а), 4 (б), 8 (в), 12 (г), 16 (д), 20 (е), 24 (ж), 28 (з), 32 (и), 36 (к), 40 (л). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – воздух



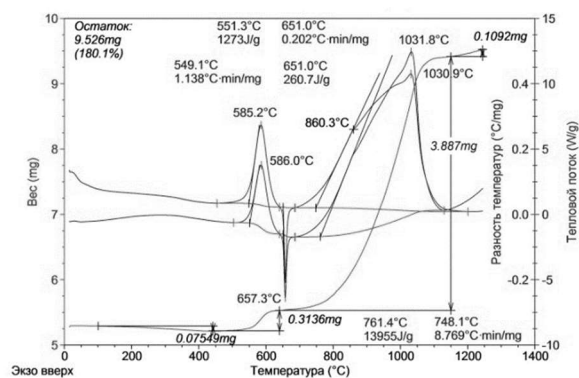
а) масса навески 5,9790 мг



б) масса навески 5,8410 мг

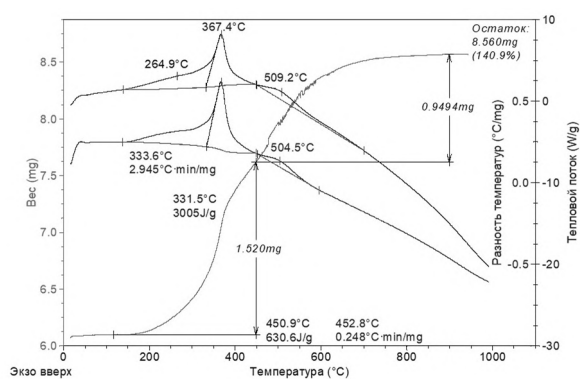


в) масса навески 5,4100 мг

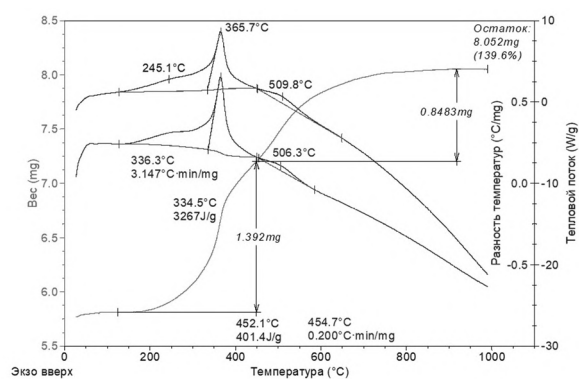


г) масса навески 5,2880 мг

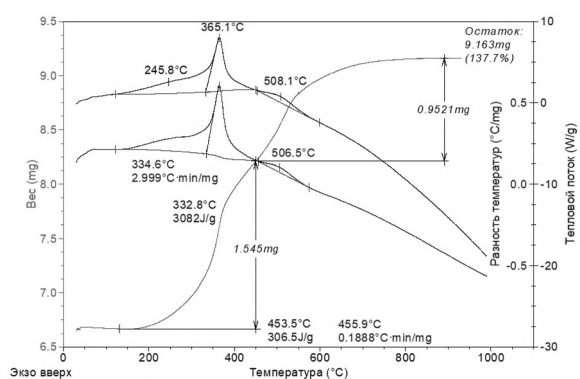
Рис. 4. Термограммы микронных порошков алюминия АСД-6 (а), АСД-6М (б), АСД-8 (в), АСД-10 (г) после СВЧ-излучения. Частота излучения 9,4 ГГц. Время облучения 40 с. Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – воздух



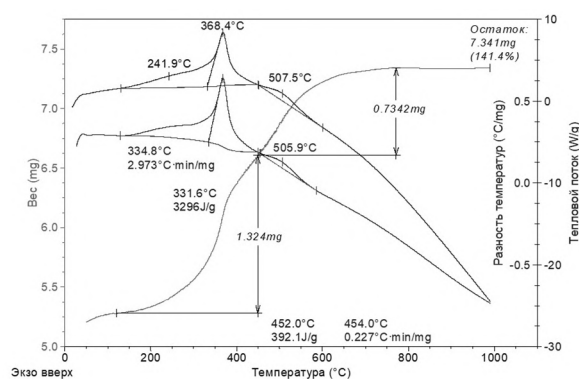
а) масса навески 6,0750 мг



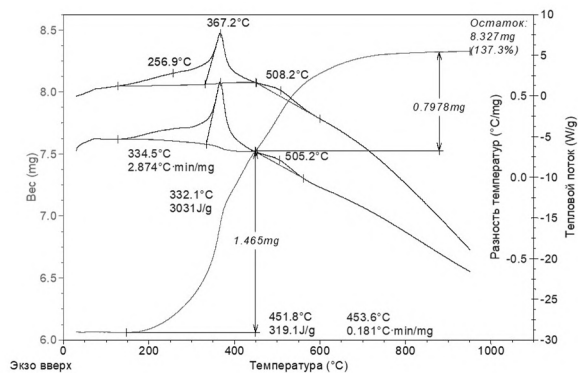
б) масса навески 5,7670 мг



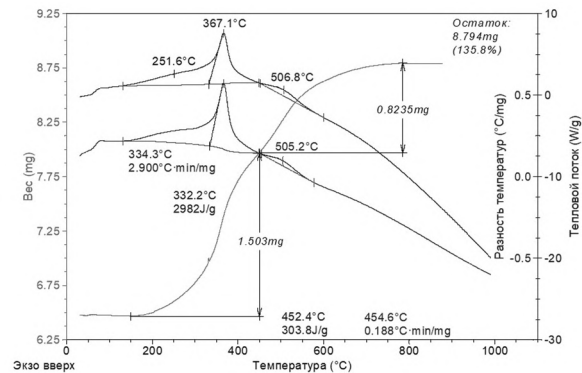
в) масса навески 6,6560 мг



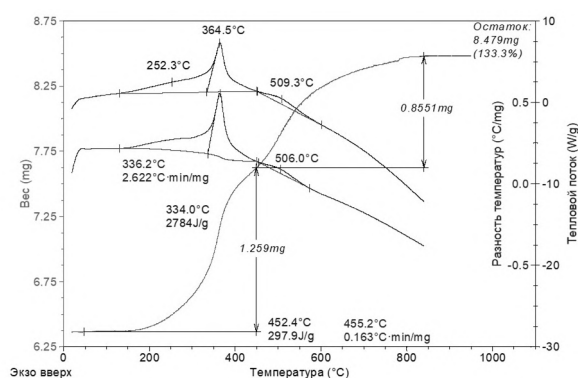
г) масса навески 5,1930 мг



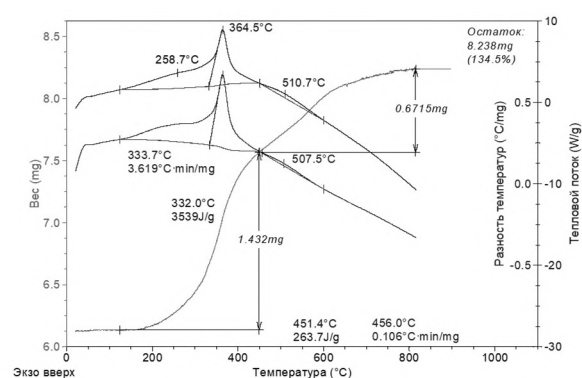
д) масса навески 6,0660 мг



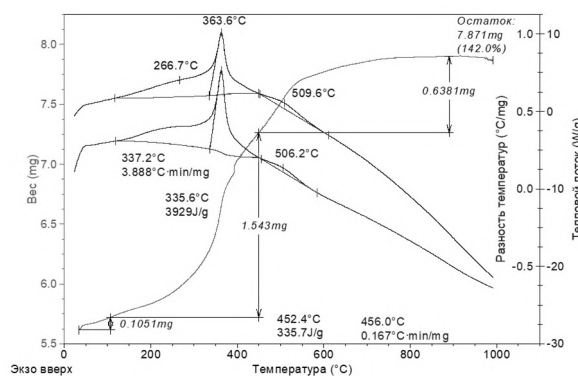
е) масса навески 6,4770 мг



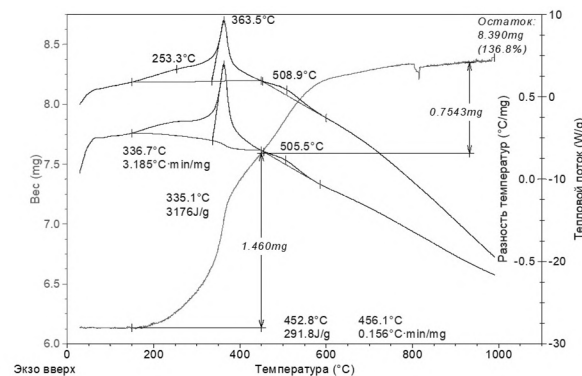
ж) масса навески 6,3630 мг



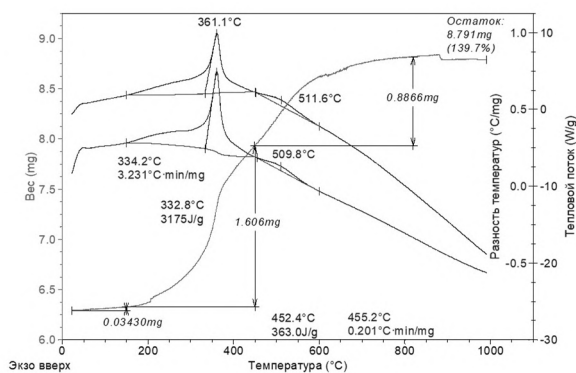
з) масса навески 6,1240 мг



и) масса навески 5,5420 мг

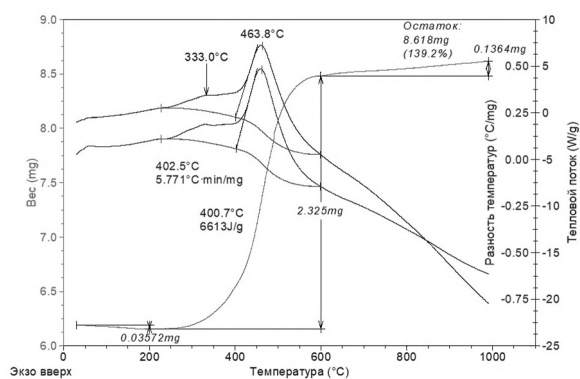


к) масса навески 6,1340 мг

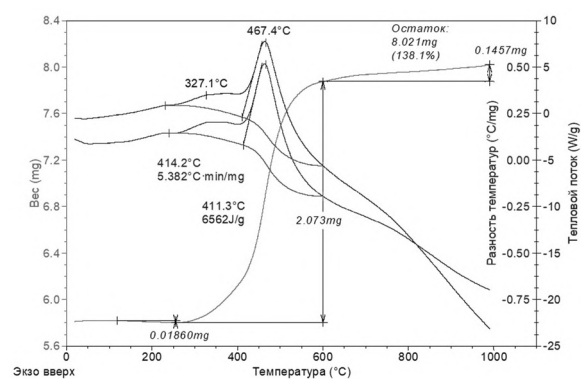


л) масса навески 6,2930 мг

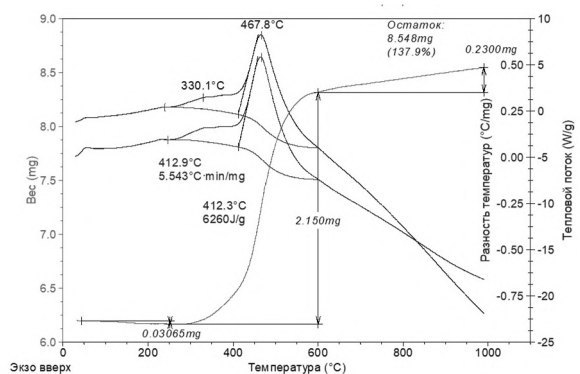
Рис. 5. Термограммы нанопорошка железа после СВЧ-излучения. Частота излучения 9,4 ГГц. Время облучения, секунды: 0 (а), 4 (б), 8 (в), 12 (г), 16 (д), 20 (е), 24 (ж), 28 (з), 32 (и), 36 (к), 40 (л). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – воздух



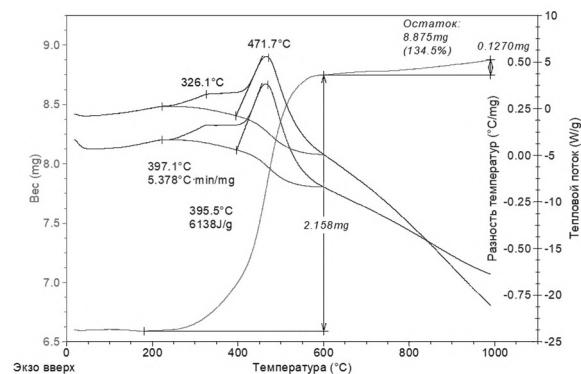
а) масса навески 6,1920 мг



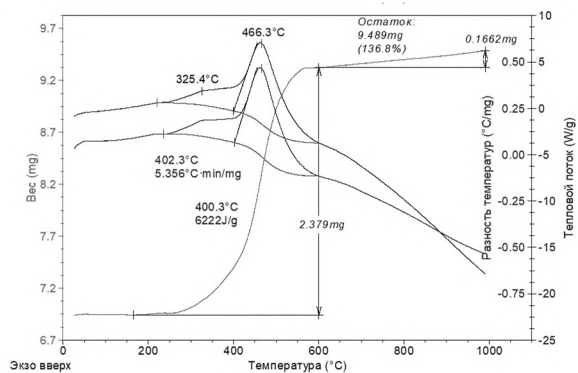
б) масса навески 5,8060 мг



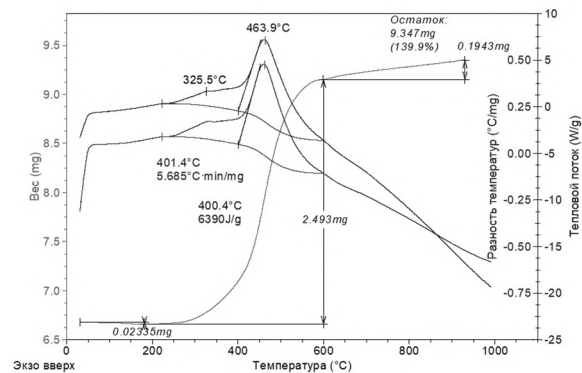
в) масса навески 6,1990 мг



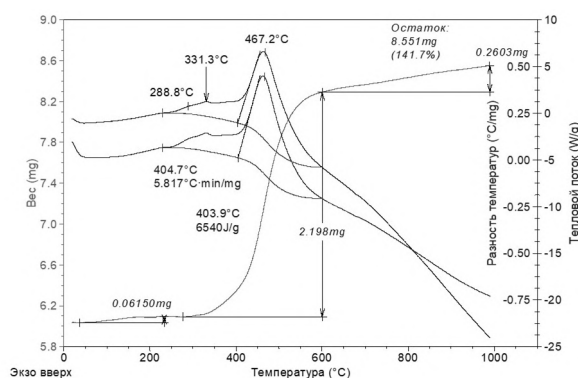
г) масса навески 6,6000 мг



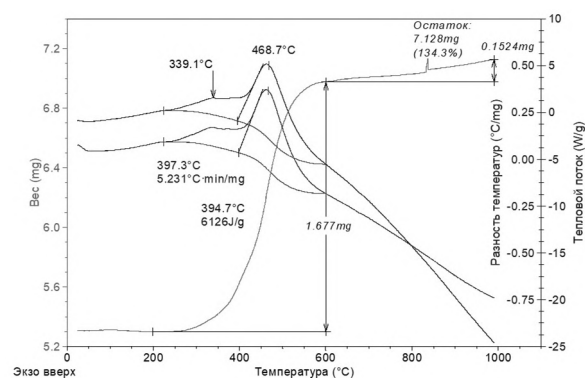
д) масса навески 6,9380 мг



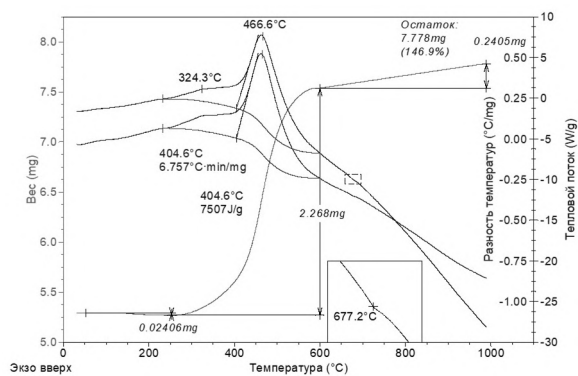
е) масса навески 6,6830 мг



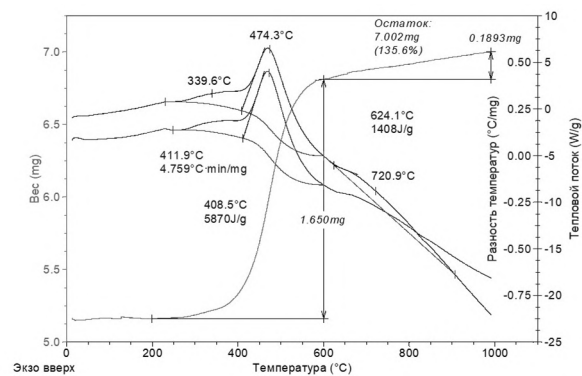
ж) масса навески 6,0360 мг



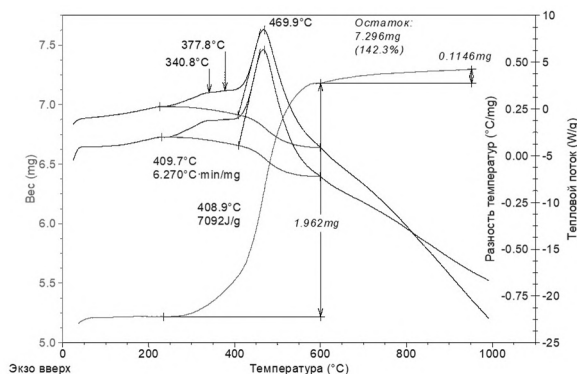
з) масса навески 5,3080 мг



и) масса навески 5,2940 мг

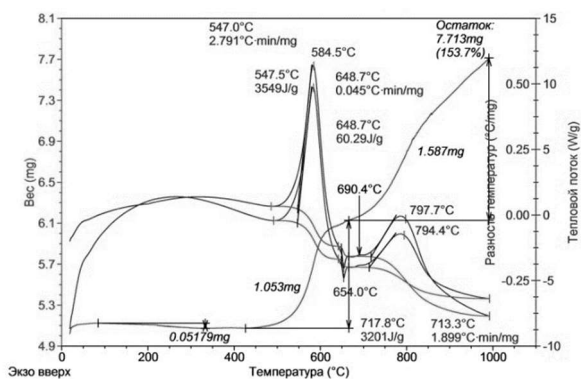


к) масса навески 5,1630 мг

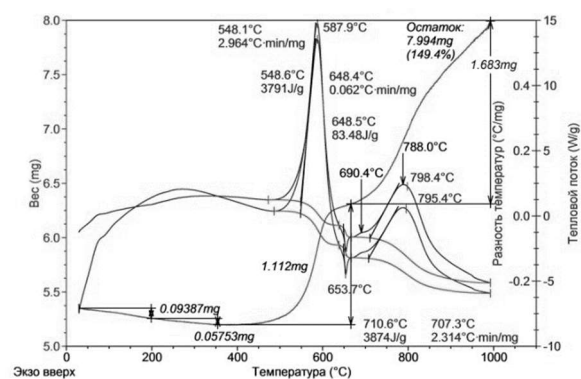


л) масса навески 5,1280 мг

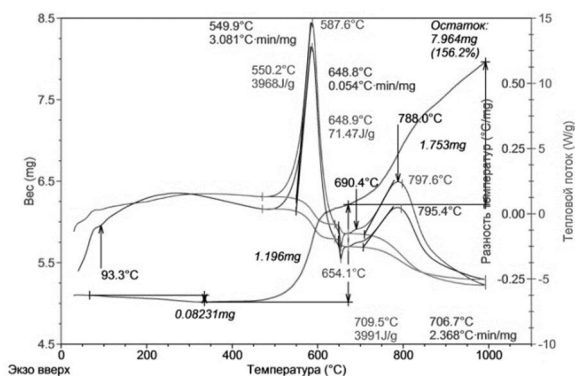
Рис. 6. Термограммы микронного порошка железа Р-10 после СВЧ-излучения. Частота излучения 9,4 ГГц. Время облучения, секунды: 0 (а), 4 (б), 8 (в), 12 (г), 16 (д), 20 (е), 24 (ж), 28 (з), 32 (и), 36 (к), 40 (л). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – воздух



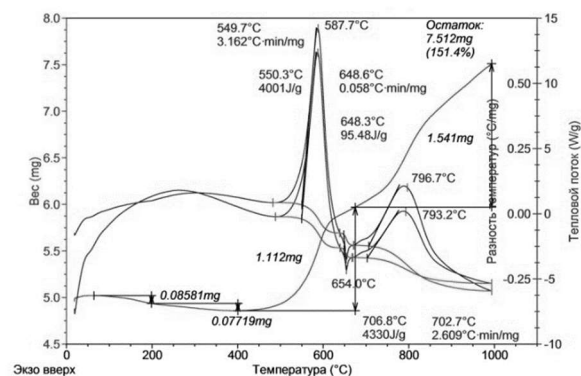
а) масса навески 5,0190 мг



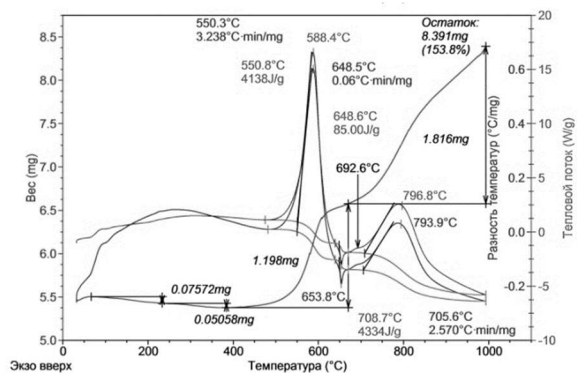
б) масса навески 5,3500 мг



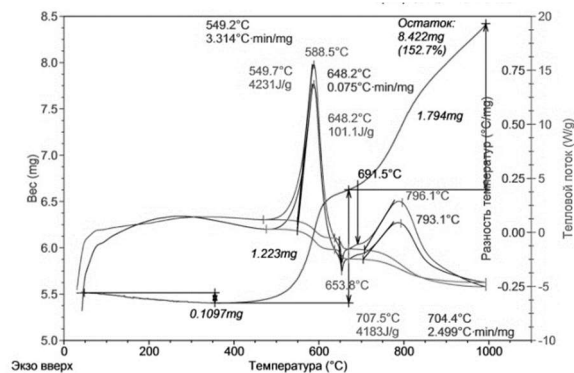
в) масса навески 5,0970 мг



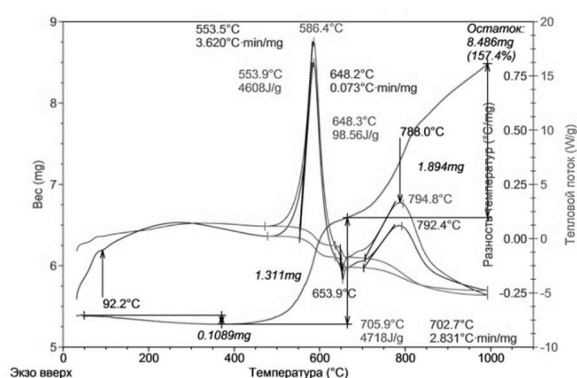
г) масса навески 4,9630 мг



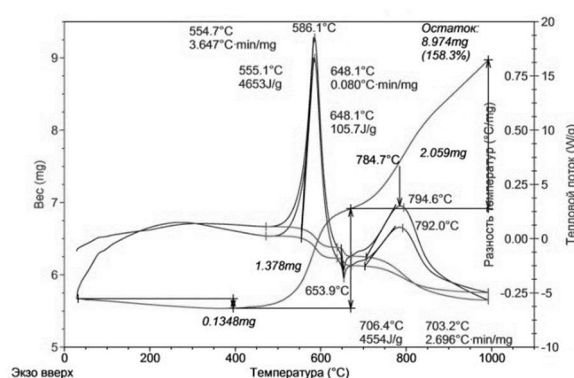
д) масса навески 5,4560 мг



е) масса навески 5,5140 мг

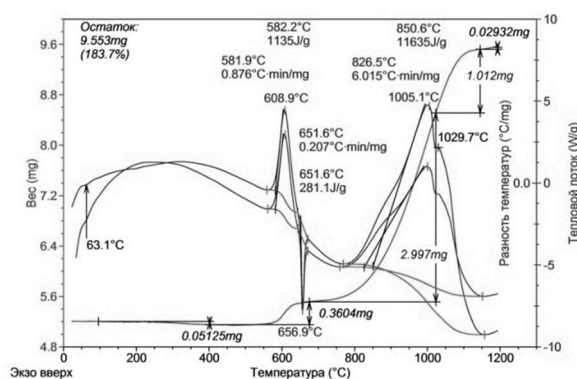


ж) масса навески 5,3910 мг

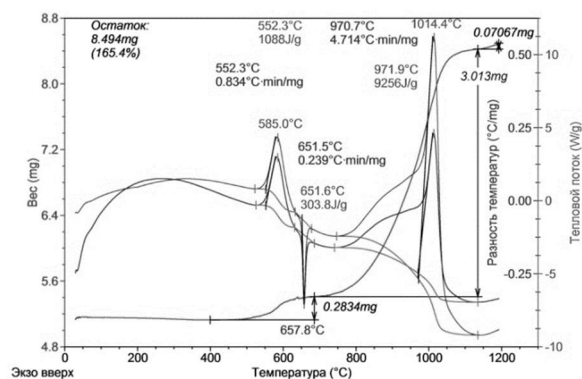


з) масса навески 5,6690 мг

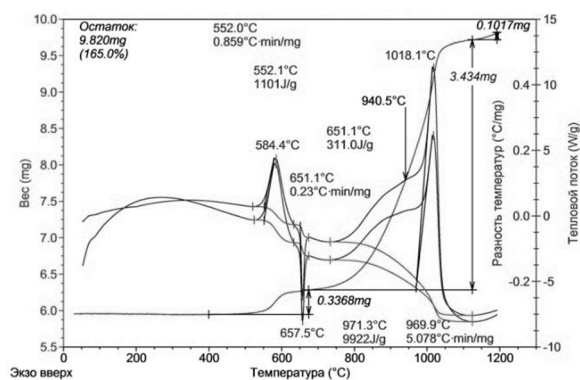
Рис. 7. Термограммы нанопорошка алюминия после воздействия электронного пучка с энергией 360 кэВ. Время облучения, минуты: 0 (а), 1 (б), 2 (в), 6 (г), 10 (д), 15 (е), 25 (ж), 30 (з). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера: воздух



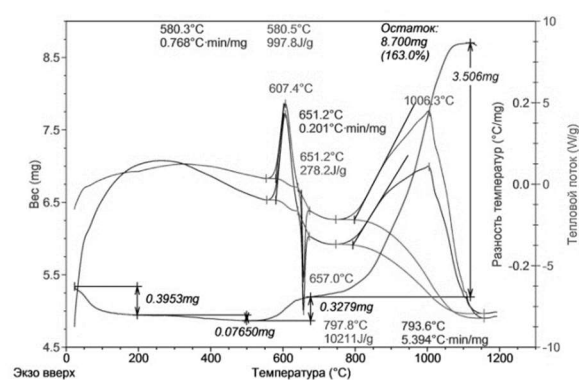
а) масса навески 5,1990 мг



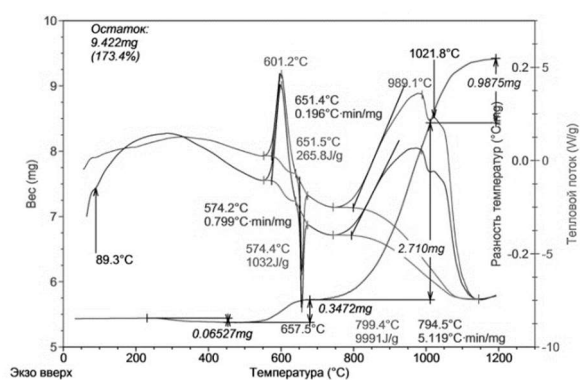
б) масса навески 5,1350 мг



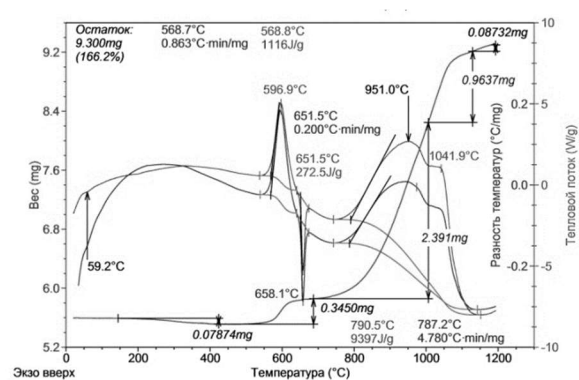
в) масса навески 5,9510 мг



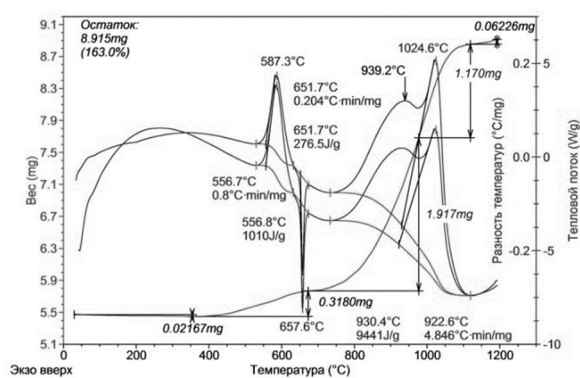
г) масса навески 5,3390 мг



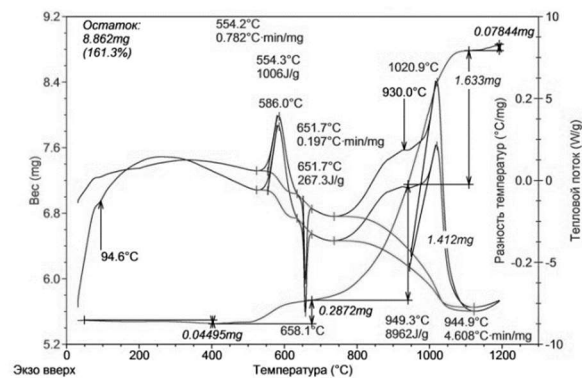
д) масса навески 5,4340 мг



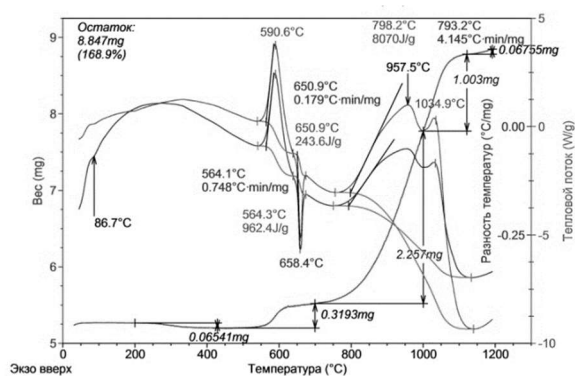
е) масса навески 5,5970 мг



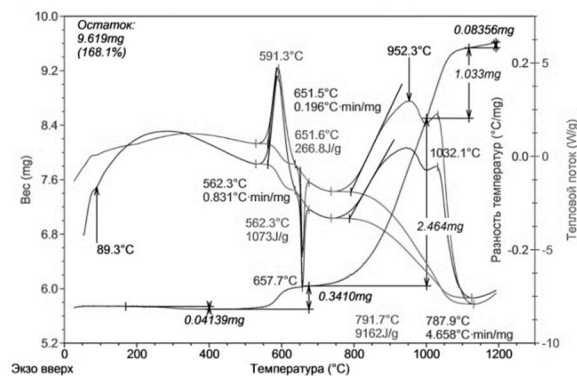
ж) масса навески 5,4700 мг



з) масса навески 5,4930 мг

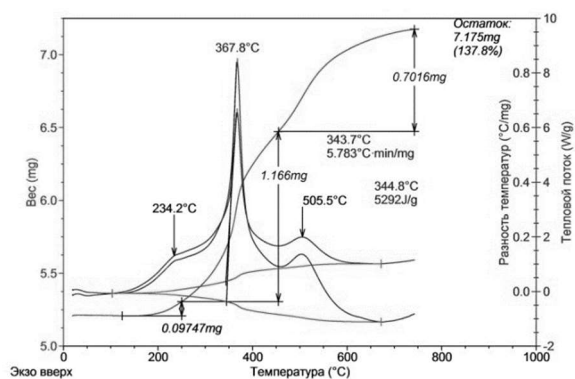


и) масса навески 5,2380 мг

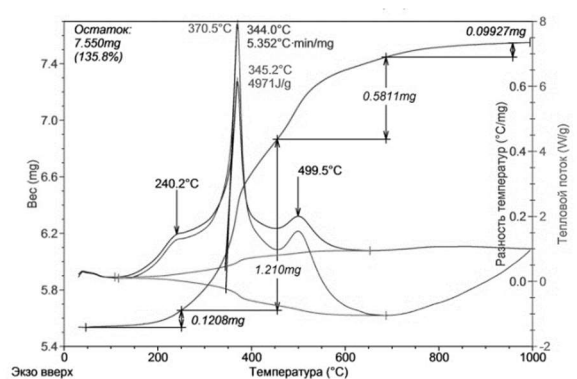


к) масса навески 5,7210 мг

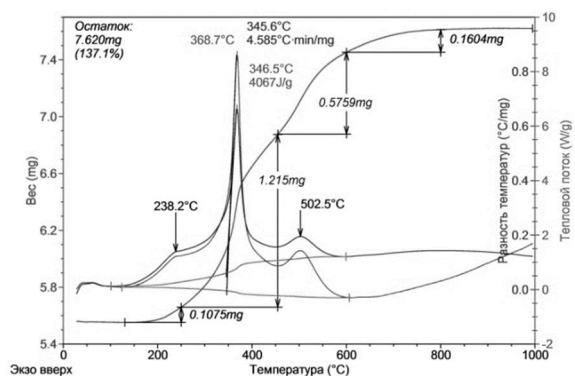
Рис. 8. Термограммы микронного порошка алюминия АСД-8 после воздействия электронного пучка с энергией 360 кэВ. Время облучения, минуты: 0 (а), 1 (б), 2 (в), 4 (г), 6 (д), 10 (е), 15 (ж), 20 (з), 25 (и), 30 (к). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера: воздух



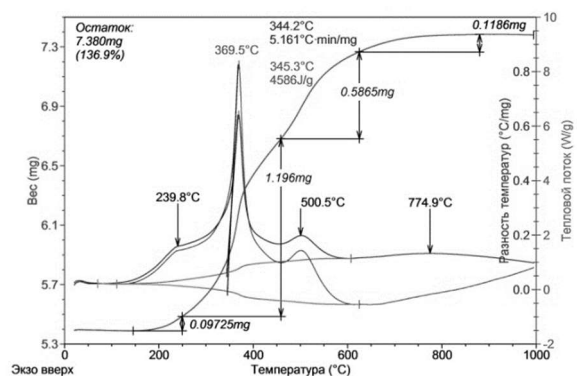
а) масса навески 5,2080 мг



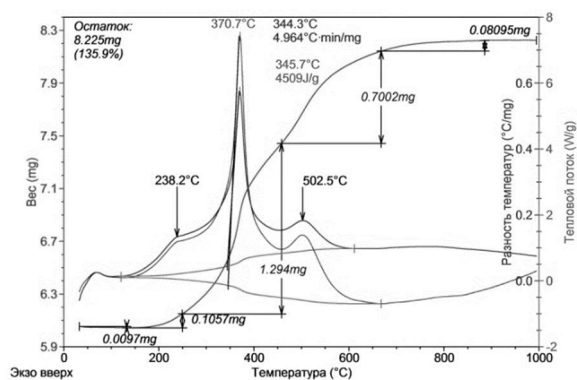
б) масса навески 5,5590 мг



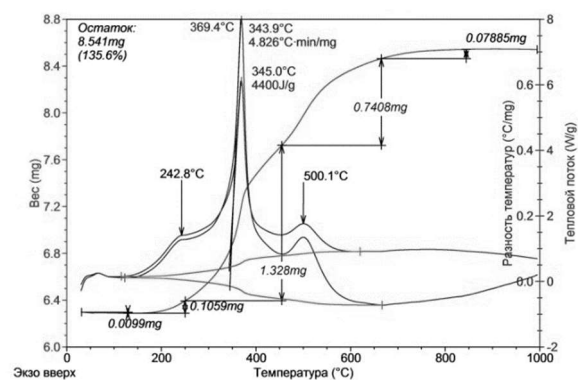
в) масса навески 5,5590 мг



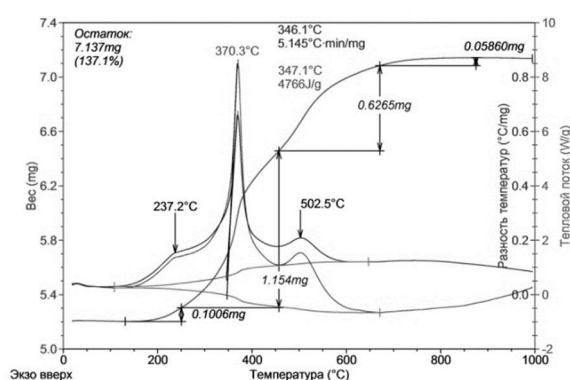
г) масса навески 5,3910 мг



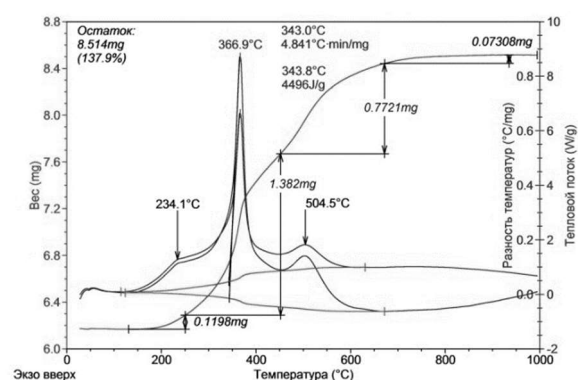
д) масса навески 6,0530 мг



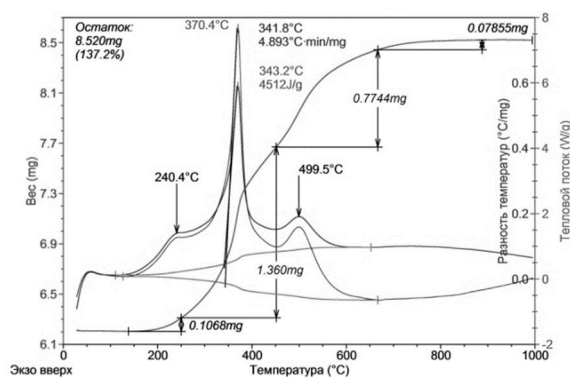
е) масса навески 6,2980 мг



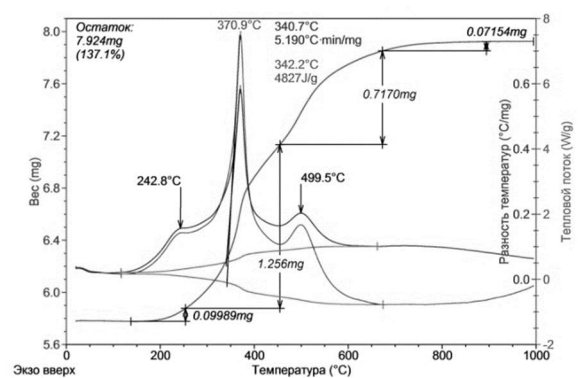
ж) масса навески 5,2040 мг



з) масса навески 6,1740 мг

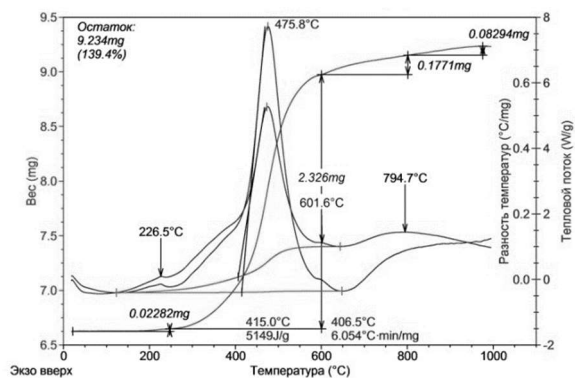


и) масса навески 6,2100 мг

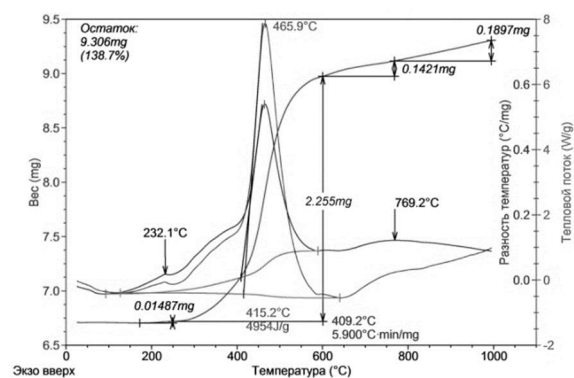


к) масса навески 5,7800 мг

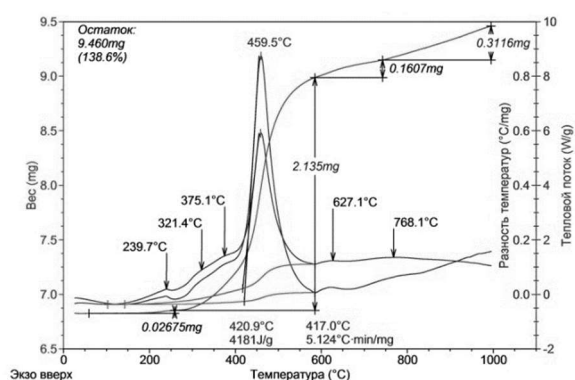
Рис. 9. Термограммы нанопорошка железа после воздействия электронного пучка с энергией 360 кэВ. Время облучения, минуты: 0 (а), 1 (б), 2 (в), 4 (г), 6 (д), 10 (е), 15 (ж), 20 (з), 25 (и), 30 (к). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера: воздух



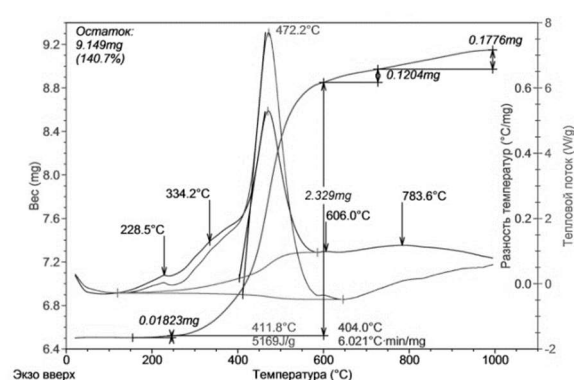
а) масса навески 6,6240 мг



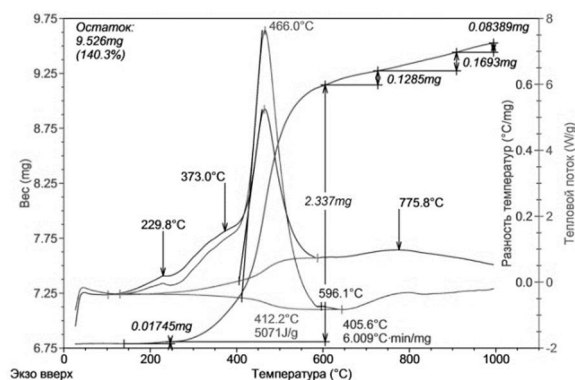
б) масса навески 6,7080 мг



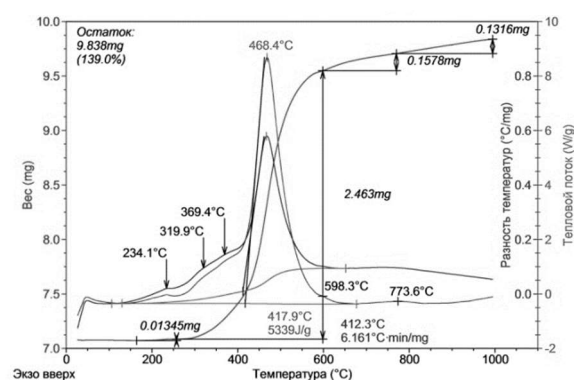
в) масса навески 6,8270 мг



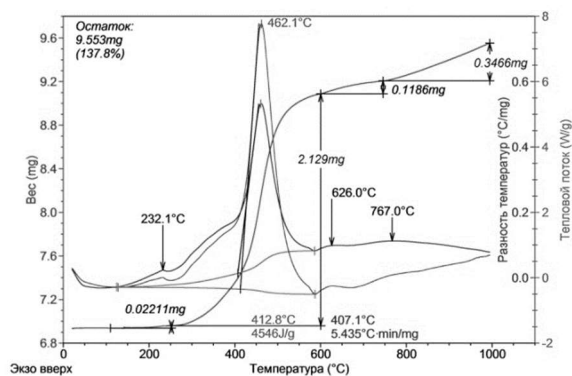
г) масса навески 6,5010 мг



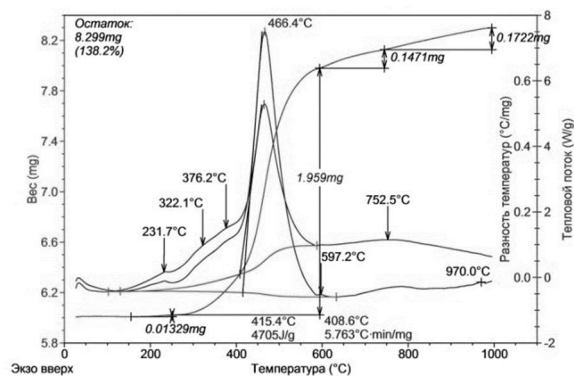
д) масса навески 6,7880 мг



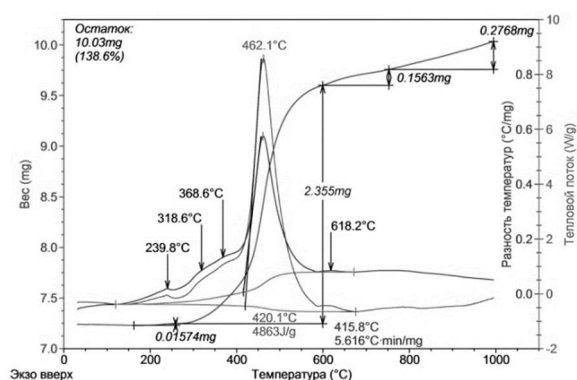
е) масса навески 7,0760 мг



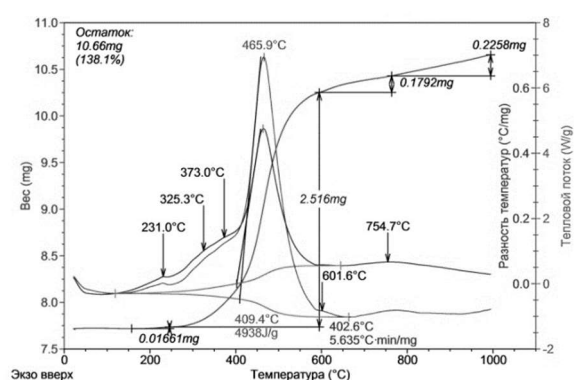
ж) масса навески 6,9340 мг



з) масса навески 6,0070 мг



и) масса навески 7,2390 мг



к) масса навески 7,7160 мг

Рис. 10. Термограммы микронного порошка железа после воздействия электронного пучка с энергией 360 кэВ. Время облучения, минуты: 0 (а), 1 (б), 2 (в), 4 (г), 6 (д), 10 (е), 15 (ж), 20 (з), 25 (и), 30 (к). Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера: воздух

Приложение 2. Акты

Общество с ограниченной ответственностью
"КОРПОРАЦИЯ ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ"

634024, Россия г. Томск, ул. Причальная, 7

ИНН 7024016027\701701001

Р/с 40702810432110000007 ПАО «УРАЛСИБ» г. Новосибирск

К/с 30101810400000000725, БИК 045004725

Тел/факс (3822) 27-64-40, 27-64-41

e-mail: 1966nsn@tomsk.ru; kzstomsk@mail.ru <http://kzstomsk.com>

«Утверждаю»
Директор
ООО «Корпорация Западная Сибирь»
С.Н. Наумчик
«01» сентября 2020 г.



Акт внедрения

результатов диссертационной работы А.В. Мостовщикова на тему
«Закономерности физико-химических процессов в дисперсных металлах,
подвергнутых высокоэнергетическим воздействиям, и их структурно-
энергетическое состояние»

Действие электромагнитного рентгеновского излучения (с длиной волны 0,154 нм) применено в установке для пассивирования порошков, разработанной по договору № 8/190116/223 от 19.01.2016 г. между Томским политехническим университетом и ООО «Корпорация Западная Сибирь» и внедренной в производство микронных порошков алюминия.

Заключение: применение электромагнитного рентгеновского излучения обеспечило сток электростатических зарядов в процессе пассивирования порошков (повышение пожаро- и взрывобезопасности производства) и улучшение качества микронных порошков алюминия марок АСД путем увеличения их термической стойкости к нагреванию, а также повышения устойчивости при длительном хранении.

«Утверждаю»

Директор НИИ ТММ ТГУ,

д.ф.-м.н., профессору

А.А. Глазунов

«01» сентября 2020 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

облученных порошков алюминия АСД-6М, полученных при выполнении диссертационной работы А.В. Мостовщикова по теме «Закономерности физико-химических процессов в дисперсных металлах, подвергнутых высокоэнергетическим воздействиям, и их структурно-энергетическое состояние»

В Научно-исследовательском институте прикладной математики и механики Томского государственного университета проведены испытания по горению микронного порошка алюминия марки АСД-6М, предварительно облученного СВЧ-излучением (2.8 ГГц, 8 кВт/см²), в составе полимерной композиции на основе СКДМ-80 (15.8 мас. %), наполненной NH₄ClO₄ (69.2 мас. %) и АСД-6М (15.0 мас. %).

Заключение: при сгорании композиции, содержащей активированный СВЧ-излучением порошок алюминия АСД-6М, выделилось на 11 % теплоты больше, чем при сгорании аналогичной по составу композиции, содержащей порошок алюминия промышленной марки АСД-6, не подвергавшийся модифицированию.

Зав. отделом газовой динамики
и физики взрыва, д.ф.-м.н., профессор

В.А. Архипов