

А.П. Ильин, А.А. Громов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКОНДЕНСИРОВАННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГОРЕНИЕ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

Принята к печати 11.06.99 г.

Проанализированы структура и свойства конденсатов аэрозолей металлов-аэрогелей (плотность 0,1–0,2 г/см³), полученных в сильно неравновесных условиях при электрическом взрыве проводников. Показано, что на свойства малых металлических частиц влияют значительная величина удельной поверхности, а также соотношение между теплотой образования вещества в виде малых частиц и теплотой плавления. При уменьшении размеров частиц снижаются температуры плавления металлов, имеют место процессы самоспекания с уменьшением удельной поверхности дисперсной фазы аэрогелей. Свойства электровзрывных металлических аэрогелей сильно отличаются от таковых для аэрогелей, полученных в равновесных условиях. Изучены особенности горения аэрогелей металлов в атмосфере воздуха, связанные с химической фиксацией азота воздуха, со стабилизацией нитрида алюминия в конечных продуктах горения для аэрогелей алюминий – воздух.

Изучение физико-химических свойств малых частиц и порошков актуально по нескольким причинам. Определение реальных границ условий существования как отдельных частиц, так и их совокупности в виде порошков представляет как теоретический, так и практический интерес. Диспергирование твердых веществ приводит к изменению их термодинамических, электрохимических, спектральных, структурных, теплофизических и других характеристик [1]. При получении малых частиц путем ассоциативного синтеза наблюдается также изменение характеристик вещества. Именно величины этих характеристик могут дать ответ на вопрос о стабильном, метастабильном или нестабильном состоянии малых частиц и порошков. Следствием изменения характеристик является изменение реакционной способности, в частности их (порошков) устойчивости к окислению.

Вместе с тем остается проблема обоснования особого состояния вещества в виде малых частиц и выработки терминологии для идентификации этого состояния. Остается дискуссионным вопрос об отнесении к малоразмерным объектам тонких пленок, пористых тел, вискерсов и т.п. в связи с отсутствием у перечисленных выше объектов таких свойств, как самозамкнутость и малый обособленный объем.

Важным фактором в формировании структуры и свойств малых частиц являются условия получения порошков, в первую очередь – мощность и величина энергетического воздействия. В качестве объекта исследования рассмотрим сферическую металлическую частицу, сформированную в равновесных условиях. С уменьшением диаметра частицы увеличивается кривизна ее поверхности и доля атомов, находящихся на поверхности. При этом возрастает механическое напряжение химических связей между атомами на поверхности и увеличиваются амплитуды колебаний атомов на поверхности [2]. Влияние поверхности на характеристики частицы наблюдается в случае, если ее диаметр меньше ~ 10 нм. Объективным критерием для оценки влияния размеров частицы (размерный фактор) на ее устойчивость может быть выбрана величина энтальпии образования одного моля вещества в виде ма-

лых частиц (ΔH_f), численно равная стандартной теплоте плавления вещества ($\Delta H_{пл}$). Выбор $\Delta H_f \approx \Delta H_{пл}$ имеет принципиальное значение: если $\Delta H_f \geq \Delta H_{пл}$, то термодинамическое состояние частицы формально должно соответствовать жидкой фазе.

Несмотря на то, что экспериментально наблюдаемое состояние частиц с $\Delta H_f \geq \Delta H_{пл}$ остается твердым, такие частицы по ряду характеристик приближаются к жидкофазному состоянию. Сохранение твердофазного состояния малых частиц по основным их характеристикам при $\Delta H_f \geq \Delta H_{пл}$ связано со взаимным влиянием поверхности и объема. Результатом такого влияния является стабилизация равновесной кристаллической или аморфной структуры вещества в данных частицах [2]. Отдельная частица любого размера в инертной атмосфере может существовать бесконечно долго, но при контакте малых частиц диаметром менее 30 нм происходит их спекание при обычной температуре с уменьшением площади удельной поверхности ($S_{уд}$). Для повышения стабильности таких частиц их можно осадить на подложку или нанести на их поверхность пленкообразующее или в небольших количествах реакционноспособные вещества. В последнем случае частица будет представлять собой макромолекулу [3]. Для хранения порошков возможно также использование специально подобранных жидкостей. Расчетные значения температур плавления (T) сферических частиц калия и серебра приведены в таблице [4].

r , нм	Калий ($T_{\infty}^* = 336$ К)		Серебро ($T_{\infty} = 1235$ К)	
	T , К	ΔT , К	T , К	ΔT , К
20	50	286	593	640
30	144	192	800	433
50	222	114	973	260
100	279	57	1110	123

* Температура плавления металла в массивном состоянии.

Таким образом, отдельные малые частицы, полученные в инертных средах в равновесных условиях, стабиль-

ны при хранении, но неустойчивы к спеканию при контакте многих частиц. Вероятность спекания менее дисперсных порошков при комнатной температуре снижается, и если диаметр частиц более ~1 мкм, то вероятность к спеканию также сильно снижается.

Другим аспектом стабильности малых частиц является взаимодействие с компонентами атмосферы, т.е. окисление, сопровождающееся разогревом. Для большинства металлов в виде порошков дисперсностью менее 0,1 мкм характерна пиррофорность, т.е. самовозгорание при комнатной температуре. Из распространенных металлов исключение составляют порошки циркония, которые самовозгораются, если их среднечисловой диаметр менее 3 мкм [5]. Для частиц неправильной формы и любой другой, отличной от сферической, устойчивость к окислению, как правило, снижается. При медленном окислении в контролируемых условиях возможна стабилизация малых частиц на воздухе.

Экспериментально показано, что с уменьшением диаметра частиц в диапазоне 0,1 – 0,01 мкм наблюдается уменьшение толщины оксидной оболочки [2]. Как установлено, для малых частиц, в отличие от частиц микронного размера, процесс окисления тормозится не диффузионным ограничением, а формированием электростатического потенциала, препятствующего переносу окислителя-восстановителя. В зависимости от природы вещества малой частицы толщина оксидно-гидроксидной оболочки составляет от одного до нескольких нанометров. Следует отметить, что сферические частицы металлов, имеющие диаметр менее 30 – 10 нм и сформированные в равновесных условиях, как правило, не удается стабилизировать на воздухе: по-видимому, в частицах таких размеров недостаточно вещества, чтобы сформировать защитную оболочку.

В случае формирования частиц в сильно неравновесных и экстремальных условиях, например в условиях электрического взрыва проводников (ЭВП) [6], образующиеся при распылении с помощью мощных импульсов тока ($j \geq 10^{10}$ А/м²) аэрозоли металлов в процессе осаждения образуют аэрогели. Наличие химически активной газовой среды приводит к образованию аэрогелей химических соединений (оксидов, нитридов и др.). При получении аэрогелей металлов в среде химически инертных газов (гелий, аргон) малые частицы покрываются «газовой шубой», что предотвращает контакт частиц между собой и их спекание. Устойчивость таких аэрогелей обусловлена как «газовой шубой», так и газами, удерживаемыми капиллярной фрактальной структурой.

В процессе десорбции газов из «газовой шубы» согласно термопарным измерениям происходит снижение температуры в объеме аэрогеля. При медленном пассивировании происходят десорбция газа – среды, адсорбция компонентов воздуха и формирование оксидно-гидроксидной защитной оболочки. Последний процесс является сильно экзотермическим, и при интенсификации процесса окисления возможно возгорание аэрогелей. После медленного пассивирования аэрогели устойчивы на воздухе и могут храниться длительное время в сухой атмосфере.

В процессе пассивирования возрастает площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) твердой фазы аэрогелей (для алюминия на 30%), а затем при хранении через несколько суток $S_{уд}$ уменьшается на 30 – 40%. Первоначально за счет образования продуктов окисления происходит разрыхление поверхности, а затем в результате кристаллизации и уплотнения продуктов $S_{уд}$ уменьшается. Согласно фотоэлектронным спектрам первоначально образующиеся про-

дукты содержат соединения, обедненные по кислороду, а при длительном хранении содержание кислорода становится сверхстехиометрическим. Наиболее научно обоснованной является модель частицы аэрогеля металла, устойчивость которой к окислению определяется величиной электрического потенциала, препятствующего диффузии окислителя внутрь частицы. Пассивированные медленным окислением электровзрывные аэрогели заметно отличаются по структуре и свойствам от аэрогелей, полученных в равновесных условиях.

Экспериментально установлено, что при определенных условиях ЭВП на поверхности частиц можно получить оксидно-гидроксидные пленки меньшей толщины. При этом устойчивые на воздухе электровзрывные порошки металлов содержат на 5–15% масс. больше неокисленных металлов. Такие порошки имеют пониженную насыпную плотность, например порошок алюминия ~ 0,1 кг/дм³, что составляет 5–10% от плотности компактного металла. В отличие от промышленных порошков аэрогели имеют низкую теплопроводность, и для инициирования их горения требуется относительно небольшая энергия.

Изучение процессов горения аэрогелей металлов в атмосфере воздуха и менее сильных окислителей представляет большой практический интерес в плане аварийных ситуаций при производстве, при механической и химической обработке металлических материалов (резке, сварке, усталостном износе, плавлении, плазменной и высокотемпературной химической обработке). При определенных условиях в таких процессах могут образовываться значительные количества аэрогелей металлов.

Интерес представляло изучение особенностей горения аэрогелей металлов, образующихся при электрическом взрыве проводников в результате охлаждения аэрозолей – продуктов взрыва металлических проволок, через которые пропускался мощный импульс тока. Высокотемпературные продукты взрыва разлетаются в замкнутой камере со скоростями до нескольких километров в секунду. Остывая с высокой скоростью, аэрозоли – продукты взрыва – конденсируются с образованием аэрогелей металлов (среднеповерхностный диаметр частиц дисперсионной среды составляет от 10 до 100 нм). Полученные таким способом аэрогели способны воспламеняться и гореть на открытом воздухе с образованием азотсодержащих продуктов. После инициирования путем локального нагрева нихромовой спиралью ($T_{воспл} = 510 – 540^\circ\text{C}$) [6] по поверхности образца распространяются перекрывающиеся тепловые волны. Температура горения аэрогелей сверхтонких порошков (СТП) алюминия регистрировалась с помощью вольфрам-ренийевых термопар с защищенным керамическим колпачком спаем. Типичная температурная кривая горения приведена на рис. 1. Горение происходит в две стадии. Температура образца на первой стадии не превышает 1200°C (красное свечение). В соответствии с предложенным механизмом горения на низкотемпературной стадии происходит окисление СТП алюминия до $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ [реакция (1)]:



с выделением энергии и продуктов, необходимых для возникновения второй (высокотемпературной) стадии горения, в процессе которой газофазные субоксиды алюминия,

появившиеся в результате реакции (2), реагируют в газовой фазе с активированным высокой температурой азотом воздуха с образованием фазы нитрида алюминия [реакция (3)], который в дальнейшем не окисляется. Температура образца на второй стадии достигает 2400 °С (белое свечение).

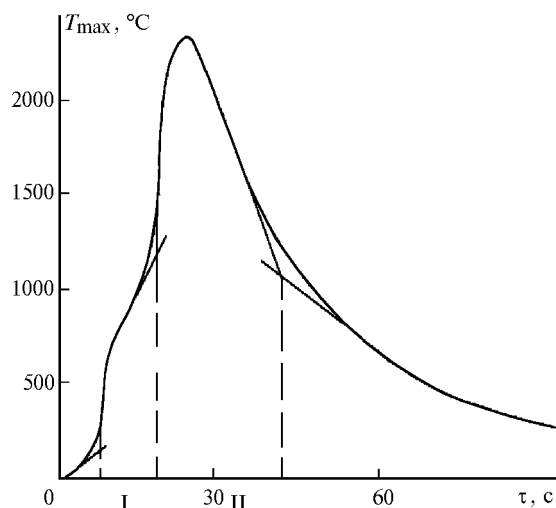


Рис. 1. Характерная зависимость температуры горения аэрогеля STП алюминия от времени (I, II стадии горения)

Рентгенофазный анализ продуктов горения показал, что они содержат до 50% нитрида алюминия. Это подтверждается также анализом на связанный азот по методу Кьельдаля. Содержание связанного азота в продуктах горения аэрогелей STП Al достигает 17% [7]. Данные электронной микроскопии продуктов горения подтверждают предположение о формировании нитридов из газовой фазы. Сферические частицы исходного порошка после горения полностью утратили свою морфологию: продукты горения представляют собой пористую структуру, состоящую из кристаллитов игольчатой формы микронных и субмикронных размеров. Таким образом, в отличие от металлов, размер частиц которых составляет более 1 мкм, процесс горения аэрогелей STП не может быть отнесен ни к диффузионному, ни к фильтрационному механизму. Образование газовой фазы конечных продуктов игольчатой формы наиболее вероятно протекает из газовой фазы [реакции (2), (3)].

Было изучено влияние различных добавок на процесс и продукты горения аэрогелей STП Al, а также проанализированы особенности горения аэрогелей в условиях ограниченного доступа воздуха.

Влияние добавок было рассмотрено на примере STП Cu, Ni, Fe, Sn, W, Mo, Si, C, B в количестве 9% мас. каждой. Добавки порошков Cu, Ni, Si, C практически не влияют на содержание в продуктах горения связанного азота воздуха, в случае с оловом содержание азота уменьшается почти вдвое. В присутствии Fe, W, Mo содержание азота увеличивается и достигает максимума (16,6%) в случае добавки Mo. Температура горения STП алюминия в присутствии добавки молибдена была максимальной и составляла примерно 2400 °С.

Из всех добавок было отдано предпочтение бору, как часто встречающемуся компоненту композиционных материалов. Для выяснения влияния бора на нитридообразование было изучено влияние добавки STП бора в широком диапазоне концентраций (до 30% мас. при фиксированной

массе навески 4 г). С ростом содержания бора максимальная температура сначала растет, а затем уменьшается, проходя при 15–20% бора через максимум. Аналогично изменяется содержание фазы AlN в конечных продуктах горения. Следует отметить, что в продуктах горения нитрид бора и оксиды бора методом РФА не обнаружены, что, вероятно, связано с их рентгеноаморфностью.

Особенности горения различных по массе навесок в диапазоне от 0,5 до 15 г изучали на смеси STП Al с 15% мас. бора. Процесс горения навесок менее 0,5 г протекает в одну стадию со следовыми количествами связанного азота в составе конечных продуктов. С увеличением навески до 4 г максимальная температура быстро растет, а для больших навесок (с 8 г) рост температуры замедляется. Зависимость содержания AlN аналогична зависимости температуры от массы навески. Наиболее высокое содержание связанного азота 15,3% мас. соответствует максимальной навеске (15 г) исходной смеси (рис. 2). Следует отметить, что содержание связанного азота от массы навески не достигает максимума в условиях проведенного эксперимента.

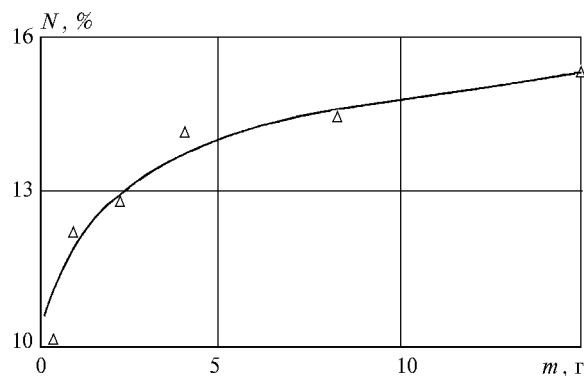


Рис. 2. Содержание связанного азота в продуктах горения аэрогеля смеси STП (Al + 15% B) в зависимости от массы навески

В условиях ограниченного доступа воздуха интенсивность связывания азота усиливается. Сжигание аэрогелей STП Al в бомбе постоянного давления объемом 1,43 л показало, что содержание AlN в продуктах горения по данным РФА увеличивается более чем на 20% при навеске исходного образца 2 г.

Проведенные исследования аэрогелей позволяют сделать следующие выводы:

- низкая температура начала окисления и воспламенения аэрогелей алюминия и смесей свидетельствует о низкой, нехарактерной для металлов в массивном состоянии, теплопроводности системы «сверхтонкий порошок – газ»;
- при горении аэрогелей STП металлов на воздухе образуются и недоокисляются нитридные фазы: имеет место фиксация азота воздуха (до 50% мас. нитрида алюминия);
- горение аэрогелей протекает в двухстадийном режиме с образованием промежуточных продуктов в газовой фазе;
- на процесс горения и на состав продуктов горения влияют добавки;
- при ограниченном доступе воздуха процесс горения также протекает в две стадии, в продуктах горения увеличивается содержание связанного азота – в пересчете на нитрид алюминия на 20%.

1. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
2. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
3. *Губин С.П.* Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: Наука, 1987. 263 с.
4. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. М.: Химия, 1989. 464 с.
5. *Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В., Угольникова Т.А., Акименко В.Б.* Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983. 278 с.
6. *Ильин А.П., Проскуровская Л.Т.* Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. 1990. N 9. С. 32 – 35.
7. *Громов А.А., Попенко Е.М., Ильин А.П.* Применение ультрадисперсного алюминия для высокотемпературной фиксации азота // Материалы IV Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем». М.: МИФИ, 1998. С. 226.

A.P. Il'in, A.A. Gromov. **Physical-Chemical Properties of Condensed Metal Aerogels and Their Burning in the Air Atmosphere.**

The structure and properties of metal aerogels (density of 0.1 to 0.2 g/cm³), obtained under strongly nonequilibrium conditions at electric explosion of conductors have been analyzed. The properties of small metal particles are shown to depend on great value of the specific surface and a proportion between the temperature of the matter formation and the temperature of fusion. A decrease in the particle size implies a decrease in the temperature of the metals fusion; and the process of self-sintering with decrease of specific surface of the aerogel's dispersed phase takes place therewith. The properties of electroexplosive metal aerogels very differ from those for the aerogels obtained under equilibrium conditions. Peculiarities of the metal aerogels burning in the air atmosphere, attributed to chemical fixing of the air nitrogen and stabilizing the aluminium nitride in terminal products of burning are studied for aerogels aluminium-air.