

УДК 662.613:621.384.634.4

**ВОЗМОЖНОСТИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ IN SITU**

А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, Н.А. Тимченко

Томский политехнический университет

E-mail: pasembellum@mail.ru

Ильин Александр Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: genchem@mail.ru

Сфера научных интересов: методы получения нанопорошков и наноматериалов, быстропротекающие процессы, действие энергии высокой плотности мощности на материалы.

Мостовщиков Андрей Владимирович, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: pasembellum@mail.ru

Сфера научных интересов: физическая химия нанопорошков и наноматериалов, физика малых частиц, кристаллизация в неравновесных условиях.

Тимченко Николай Алексеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики Физико-технического института ТПУ.

E-mail: timchenko@tpu.ru

Сфера научных интересов: генерация синхротронного излучения, излучение релятивистских частиц, накопление водорода в металлах, исследование кристаллических структур с помощью синхротронного излучения.

Актуальность исследований обусловлена сложностью процессов, протекающих при горении металлов в воздухе, и возможностью использования нового метода для анализа зарождения и роста кристаллических фаз в процессе горения. Изучен процесс горения прессованного нанопорошка алюминия в воздухе, на примере которого показаны возможности синхротронного излучения для регистрации образования кристаллических фаз продуктов горения *in situ*. Целью работы являлось установление возможности использования синхротронного излучения *in situ* при горении нанопорошка алюминия для определения кристаллических фаз продуктов сгорания в воздухе. Установлено, что первым продуктом в синтезе является γ -оксид алюминия. В продуктах полного сгорания прессованных образцов нанопорошка алюминия основной фазой является нитрид алюминия, содержание остальных кристаллических фаз составляет менее 27 %.

Ключевые слова:

Синхротронное излучение, нанопорошок алюминия, горение, фазовый состав, нитриды, оксиды, оксинитриды, дифракция, дифрактограмма.

Введение

Синхротронное излучение имеет широкий диапазон по длине волны с максимумом в ультрафиолетовой области, но чаще всего применяется монохроматическое излучение рентгеновских длин волн. Одно из направлений его применения – рентгенофазовый анализ кристаллических продуктов, причем высокая интенсивность и частота излучения позволяет записывать дифрактограммы наноразмерных объектов исследования.

Известно также, что в конечных продуктах горения металлов и смесей нанопорошка алюминия с оксидами

стабилизируются кристаллические фазы нитридов [1]. Тем не менее, существуют точки зрения, как отрицающие участие азота в процессах горения [2], так и признающие, что азот химически связывается в промежуточных продуктах горения, но затем нитриды доокисляются до оксидов [3]. Поэтому остается актуальной проблема исследования химического связывания азота в присутствии кислорода в высокотемпературных процессах горения в воздухе для управления процессами при горении. Вместе с тем, необходимо установить возможности применения синхротронного излучения на примере нанопорошка алюминия для диагностики формирующихся в процессе горения кристаллических фаз продуктов.

Целью работы являлось установление возможности использования синхротронного излучения *in situ* при горении нанопорошка алюминия для определения кристаллических фаз продуктов сгорания в воздухе.

Методики экспериментов

На примере нанопорошка алюминия (НП Al), полученного с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона, в работе изучены кристаллические продукты его горения в воздухе. Для получения нанопорошка использовали установку УДП-4Г, разработанную в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, производительностью 50 г/час для алюминия [4]. Полученный НП Al имел распределение частиц по диаметру, близкое к нормально-логарифмическому, с максимумом 120 нм и асимметрией распределения в области крупных частиц. Содержание металлических примесей составляло не более 0,2 мас. %. Нанопорошок пассивировали малыми добавками воздуха. После пассивирования порошок устойчив в воздухе при нагревании до 400 °С [1]. Пассивированный нанопорошок подвергли дифференциально-термическому анализу для определения четырех параметров активности [5] и его устойчивости в воздухе при нагревании.

Образцы для исследования подготавливали путем компактирования в пресс-форме при давлении 7,5 МПа. Диаметр полученных цилиндров составлял 10 мм, высота 7 мм, масса 0,4 г. При прессовании не происходило разрушения оксидно-гидрооксидных слоев на поверхности наночастиц (металлизация). Это контролировалось измерением электрического сопротивления: образцы НП Al после прессования не проводят электрический ток, что обусловлено наличием прочного защитного оксидно-гидрооксидного слоя. Таким образом, прессованные образцы являлись неэлектропроводными.

Исследование образцов проводили в ИЯФ г. Новосибирска на станции «Прецизионная дифрактометрия II», канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 [6, 7]. Главной особенностью данной станции является применение в порошковом дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М [8].

Однокоординатные детекторы регистрируют рассеянное излучение одновременно в некотором интервале углов (~ 30°). При использовании однокоординатных детекторов серии ОД-3 регистрация рассеянного излучения производится по 3328 каналам с быстродействием до 10 Мгц. Таким образом, на используемой станции реализуется возможность записи дифрактограмм с временным разрешением менее 1 мс. Подробные сведения об используемом оборудовании и его параметрах, фотография дифрактометра с однокоординатным детектором ОД-3М доступны в Интернете [9].

Результаты и обсуждение

Образец помещали на рабочий стол дифрактометра, синхротронное излучение фокусировали на поверхности образца, инициировали горение и проводили запись дифрактограмм, полученных от поверхности горящего компактированного нанопорошка алюминия [10]. На рис. 1 представлена временная развертка дифрактограмм фазового состава конденсированных продуктов в процессе горения. По оси абсцисс отложен дифракционный угол (2θ), а по оси ординат – время протекания процесса, где каждой дифрактограмме соответствует свое время съемки начиная с момента зажигания.

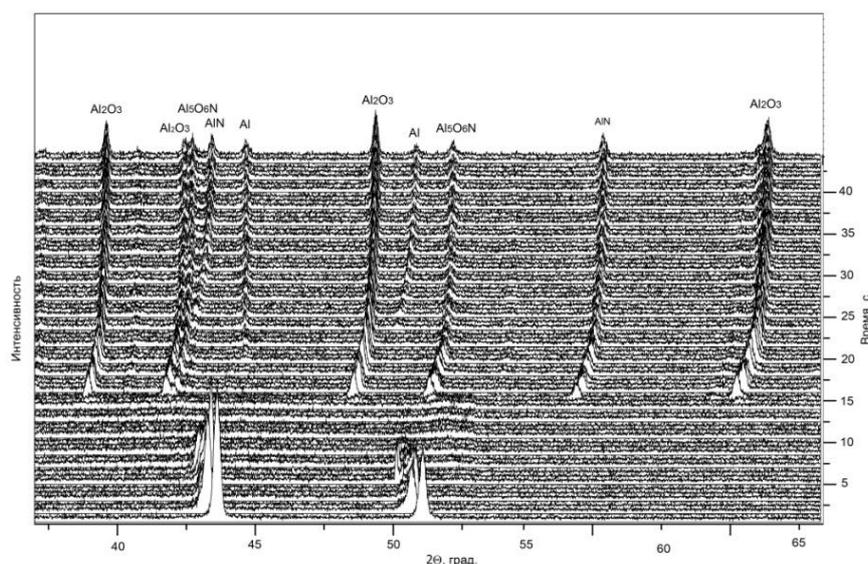


Рис. 1. Временная развертка дифрактограмм, полученных от поверхности горящего образца нанопорошка алюминия

В течение 8 с интенсивность первоначально зафиксированного 100%-го рефлекса алюминия уменьшалась до величины ниже предела чувствительности детектора. Затем на поверхности образца в течение 7 с вещества в твердой фазе не регистрировались (рис. 1). После этого практически одновременно с разбросом ± 2 с были зафиксированы фазы Al_2O_3 (3 рефлекса), AlN , $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$. Твердая фаза алюминия в продуктах сгорания нанопорошка была зарегистрирована спустя 5 с (1 рефлекс, $\sim 45^\circ$) и 10 с (2 рефлекса, $\sim 50^\circ$). Вероятно, это связано с высокой температурой при горении алюминия, когда он находился в жидкой фазе. Более тугоплавкие вещества (нитрид, оксид, оксинитрид) кристаллизовались при более высоких температурах, т. е. раньше, чем алюминий. Возможно, что при горении нанопорошка алюминия газообразные продукты, образующиеся в тонком слое в газообразном состоянии, экранировали поверхность образца от синхротронного излучения.

Анализ полученной временной развертки дифрактограмм показал, что содержание фазы AlN в поверхностном слое образца оставалось меньше в течение всего процесса горения в сравнении с содержанием фазы Al_2O_3 (сравнение интенсивностей 100%-х рефлексов фаз AlN и Al_2O_3). Таким образом, согласно полученным результатам, первоначально алюминий взаимодействует с кислородом воздуха, что обеспечивает разогрев образца. В интервале от 8 до 15 с от начала горения продукты горения находятся в газовой фазе и с помощью синхротронного излучения не фиксируются. Начало формирования кристаллических фаз продуктов сгорания на поверхности образца зафиксировано с 15-й секунды от инициирования горения. По соотношению интенсивностей рефлексов можно сделать заключение, что основным продуктом сгорания алюминия на поверхности образца является Al_2O_3 , а в объеме – AlN . Повышенное содержание нитрида в объеме сгоревшего образца (рис. 2), вероятно, связано с диффузионным процессом горения и объясняется более высоким содержанием азота (78 об. %) в воздухе, чем кислорода (21 об. %).

Фазовый состав измельченных конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия представлен на дифрактограмме (рис. 2).

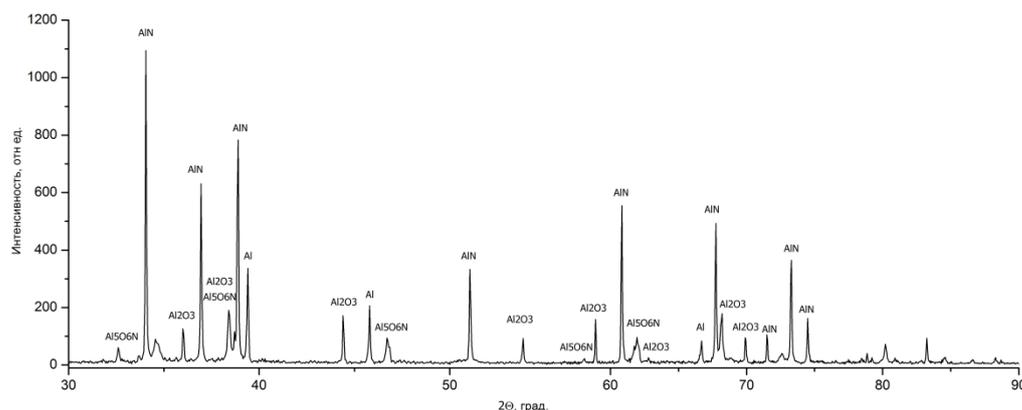


Рис. 2. Дифрактограмма конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия

Согласно дифрактограмме (рис. 2), основным продуктом реакции является нитрид алюминия (AlN) в виде кристаллической фазы, также присутствует небольшое количество несгоревшего алюминия. Другие, менее интенсивные рефлексы на дифрактограмме относятся к кристаллическим фазам γ -Al₂O₃ и оксинитрида алюминия (Al₅O₆N).

Согласно данным, представленным на дифрактограммах, которые получены от поверхности горящего образца с помощью синхротронного излучения (рис. 1), процесс образования кристаллических фаз сопровождается следующими стадиями:

1. после инициирования горения и нагрева нанопорошка алюминия происходило уменьшение интенсивности дифракционных максимумов металлического алюминия: на дифрактограмме наблюдается первая стадия процесса двухстадийного горения: в это время при 660 °С происходило плавление алюминия внутри наночастиц порошка алюминия;
2. при протекании химической реакции нитридообразования на дифрактограмме отсутствовали рефлексы металлического алюминия, температура образца резко возросла, что соответствует второй стадии процесса горения;
3. примерно через 15 с от начала горения происходило формирование кристаллических фаз оксида и оксинитрида алюминия (Al₅O₆N);
4. согласно дифрактограмме (рис. 1), формирование кристаллической фазы нитрида алюминия и металлического алюминия наблюдались, примерно, через 22 с от начала горения. Следовательно, в соответствии с проведенными исследованиями, механизм образования нитрида алюминия может быть представлен в виде схемы: $\text{НП Al} + \text{O}_2 (\text{N}_2) \rightarrow \text{Al}_5\text{O}_6\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{AlN}$.

Выводы:

1. Экспериментально установлено, что в продуктах полного сгорания прессованных образцов НП алюминия основной фазой (100%-й рефлекс) является нитрид алюминия, содержание остальных кристаллических фаз, согласно дифрактограммам продуктов, составляет менее 27 %.
2. Согласно дифрактограммам, полученным с помощью синхротронного излучения, при горении нанопорошка алюминия первым продуктом является γ -оксид алюминия.
3. С помощью синхротронного излучения и записанных трехмерных дифрактограмм установлено, что при горении нанопорошка алюминия за счет последовательного вытеснения атомов кислорода атомами азота из Al₂O₃ формируются фаза Al₅O₆N, а затем AlN.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-98011

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 153 с.

2. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
3. Боборькин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 22–29.
5. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
6. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошка алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 58–62.
7. Шмаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Гаврилов Н.Г., Шеромов М.А. Станция «Прецизионная дифрактометрия II» на канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 // VII национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-, био-, инфо-, когнитивные технологии». РСНЭ–НБИК 2009: продолжение Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей для исследования материалов, 16–21 ноября 2009 г.: тезисы докладов. – М.: ИК РАН – РНЦ КИ, 2009. – С. 559.
8. Шмаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П. и др. Новые возможности для рентгенодифракционных исследований в Сибирском центре СИ // XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения, СИ-2010 (Новосибирск, 19–22 июля 2010 г.): книга тезисов / Ин-т ядер. физики им. Г.И. Будкера СО РАН; Сиб. центр синхротрон. и терагерц. излучения. – Новосибирск: ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, 2010. – С. 68.
9. Аульченко В.М. Одноординатный рентгеновский детектор // Школа молодых специалистов «Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние»: Программа и сборник лекций / под ред М.В. Кузина. – Новосибирск: ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, 2009. – С. 6–9.
10. Сибирский Центр Синхротронного Излучения / Институт Ядерной Физики им. Будкера, СО РАН. – URL: <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР>.
11. Ильин А.П., Тимченко Н.А., Мостовщиков А.В. и др. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 11/3. – С. 307–312.

Поступила 24.11.2013 г.