

## ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НАГРЕВА В ВОЗДУХЕ НА НАНОПОРШКИ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

Е.В. Ивченко, В.В. Ан, А.П. Ильин

Томский политехнический университет  
E-mail: ivtchenko@rambler.ru

*Показано действие лазерного излучения и термического нагрева в воздухе на электровзрывные нанопорошки металлов. Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроскопического анализов изучены исходные нанопорошки и продукты их окисления. Для определения эффективности взаимодействия лазерного излучения с уплотненным образцом нанопорошка использован термоакустический метод. Получены зависимости коэффициентов поглощения излучения от объемной массы нанопорошков. Установлено, что после воздействия лазерного излучения на образец нанопорошка железа и его последующего нагрева в воздухе кроме фазы гематита стабилизируется фаза магнетита.*

### Введение

В настоящее время в порошковой металлургии используются в основном порошки, частицы которых имеют характерный размер более 10 мкм. При переходе от микронных порошков к субмикронным (<1 мкм) структурные характеристики частиц резко изменяются. Наиболее существенные изменения структуры и свойств происходят, если диаметр частиц  $\leq 100$  нм. Доля атомов на поверхности частиц становится сравнимой с долей атомов в объеме частиц. Кривизна поверхности начинает оказывать влияние на реакционную способность наночастиц.

Нанопорошки (НП) используют, например, в качестве катализаторов горения энергетических смесевых составов. С этим связана необходимость разработки методов диагностики совместимости нанопорошков с компонентами смеси и их устойчивости при нагревании в воздухе.

От других нанопорошков электровзрывные НП металлов отличаются своими необычными свойствами: очень низкой температурой спекания, высокой химической активностью при нагревании, наличием избыточной (запасенной) энергии [1].

Расширение областей применения нанопорошков металлов требует исследования их различных характеристик и свойств. В частности, практически не изучено взаимодействие лазерного излучения и влияние нагрева на НП.

При уменьшении размеров частиц промышленных порошков до 1 мкм их цвет не изменяется. Но если диаметр частиц становится меньше 0,1 мкм, то цвет таких порошков становится серым или черным. Это означает, что порошки черного цвета поглощают излучение во всем диапазоне видимого спектра. Интерес представляло изучение действия лазерного излучения в ИК-диапазоне на нанопорошки металлов.

### Цель работы

Установление закономерностей химических превращений электровзрывных нанопорошков металлов под действием лазерного излучения и термического нагрева в воздухе при нормальном давлении.

### Материалы и методики эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки, полученные с помощью электрического взрыва металлических проводников в среде аргона на установке УДП-4Г: железо, никель и медь [2].

Полученные нанопорошки являются полидисперсными системами. После пассивирования медленным окислением в воздухе они стабильны в воздухе при комнатной температуре, но проявляют высокую реакционную способность при нагревании. Частицы порошков, как правило, имеют сферическую форму, распределение частиц по размерам – трехмодально, среднеповерхностный диаметр частиц – 100...120 нм (рис. 1, а).

Можно выделить еще одно отличие НП от грубодисперсных порошков. Было установлено, что критерий Пиллинга-Бедвордса для НП меди не выполняется, что связано с особым состоянием наночастиц (кривизной поверхности, термодинамическим состоянием оксидных фаз). Образующиеся при окислении оксиды меди кристаллизуются и образуют нанокристаллы размером 4...7 нм (рис. 1, б). При этом сплошность оксидной оболочки нарушается.

Физико-химические свойства исходных НП были определены по данным дифференциально-термического анализа (ДТА): термоанализатор Settagam, нагрев до 800 °С со скоростью 10 °С/мин в воздухе; и рентгенофазового анализа – дифрактометр Shimadzu XRD 6000,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение. Для количественной оценки реакционной способности исследуемых нанопорошков были использованы 4 параметра химической активности [3]:

- температура начала окисления,  $T_{\text{н}}$ , °С;
- степень превращения (степень окисленности),  $\alpha$ , мас. %;
- максимальная скорость окисления,  $v_{\text{ок}}$ , мг/с;
- приведенный (условный) тепловой эффект,  $E$ , Дж/г.

Специфическим эффектом, обусловленным взаимодействием лазерного излучения с веществом, является возбуждение акустических волн при импульсном лазерном воздействии, поэтому в работе был использован термоакустический метод для исследований фазовых и химических превращений.

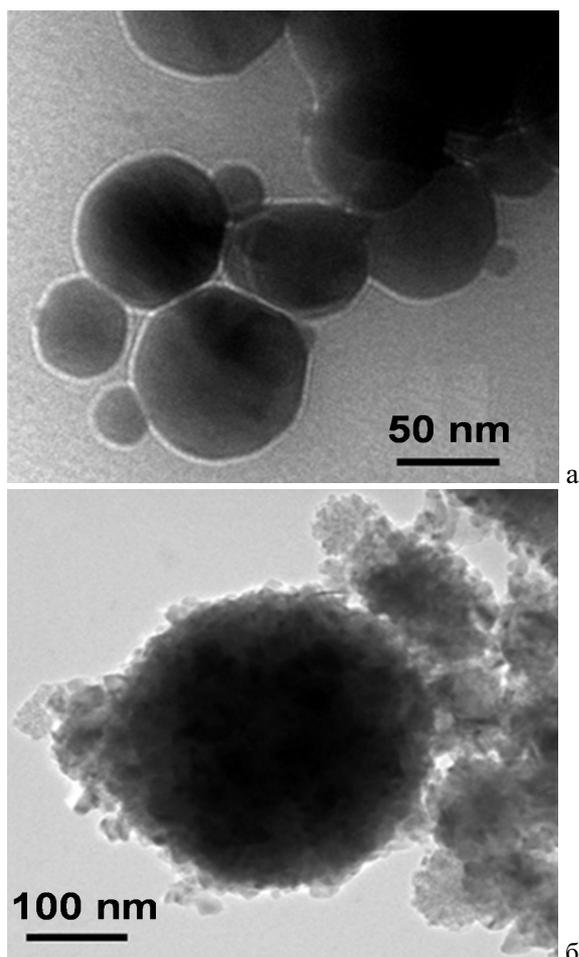


Рис. 1. Фотографии нанопорошков: а) никеля; б) меди

Для измерения термоакустического эффекта были изготовлены таблетки из нанопорошков с использованием механической прессмашины. Было приготовлено 3 серии образцов (в каждой по 5 таблеток диаметром 0,7 см) с разной степенью уплотнения (объемной массой от 0,65 до 1,2 г/см<sup>3</sup>).

Для изучения термоакустического эффекта была собрана экспериментальная установка, рис. 2. В качестве источника излучения использовали СО<sub>2</sub>-лазер – 1 фирмы Synrad 48 ( $\lambda=10,6$  мкм,  $\tau=150$  мкс, диаметр пучка – 2 мм, энергетическая освещенность на выходе из лазера – 0,72 Вт/мм<sup>2</sup>,  $f=10$  кГц,  $I=5$  А,  $E=35$  В,  $W=20$  Вт). Излучение, пройдя через фокусирующую линзу – 2, взаимодействовало с уплотненными нанопорошками металлов (таблетки – 3), приклеенными на кварцевое стекло – 4, которое было размещено на вертикальной подложке – 5 в 1 м от источника излучения. Акустическую эмиссию регистрировали с помощью микрофона – 6 (диапазон частот 2,6...800 Гц), сигнал с которого поступал на аналого-цифровой преобразователь – 7 Amplifier SR850. Далее сигнал обрабатывался и выводился на дисплей измерительного прибора, а также на ПЭВМ [4].

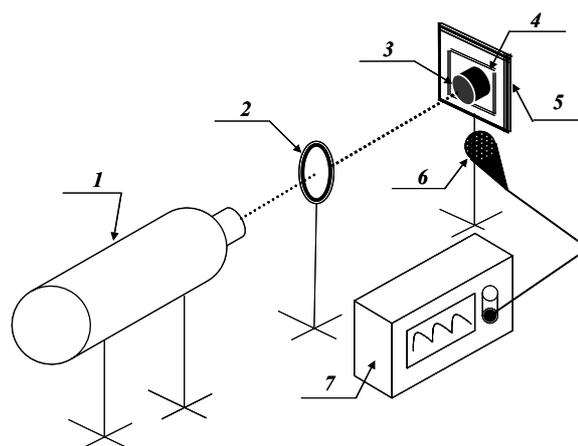


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения термоакустического эффекта: 1) СО<sub>2</sub>-лазер; 2) фокусирующая линза; 3) таблетка; 4) кварцевое стекло; 5) подложка; 6) микрофон; 7) аналого-цифровой преобразователь

Для расчета коэффициентов поглощения лазерного излучения использовали отношение:

$$K = \frac{A_{СП}}{A_{СЭ}} = \frac{A_{СП}}{1,092},$$

где  $K$  – коэффициент поглощения,  $A_{СП}$ ,  $A_{СЭ}$  – амплитуды акустического сигнала от НП и от эталона (сажа) соответственно.

В качестве эталона использовали пламенную сажу; амплитуда термоакустического сигнала – 1,092 мВ (экспериментальное значение), расчетное – 0,98 мВ.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Нанопоршки представляют собой новые состояния вещества граничные между твердым телом и макромолекулами. Физико-химические свойства наноматериалов практически не изучены, поэтому появился интерес сравнить физико-химические свойства исходных НП и после термического воздействия (лазерное излучение и нагрев в воздухе).

В табл. 1 представлены характеристики исходных нанопорошков. При сравнении параметров химической активности видно, что наиболее термически устойчивым является НП никеля ( $T_{Н} = 290$  °С). Для НП железа был зафиксирован самый большой тепловой эффект окисления (43,3 Дж/г). Его окисление при нагревании происходит с наибольшим изменением массы (27,0 мас. %) в сравнении с другими нанопорошками. Менее устойчив к нагреванию НП меди, его температура начала окисления составила 190 °С.

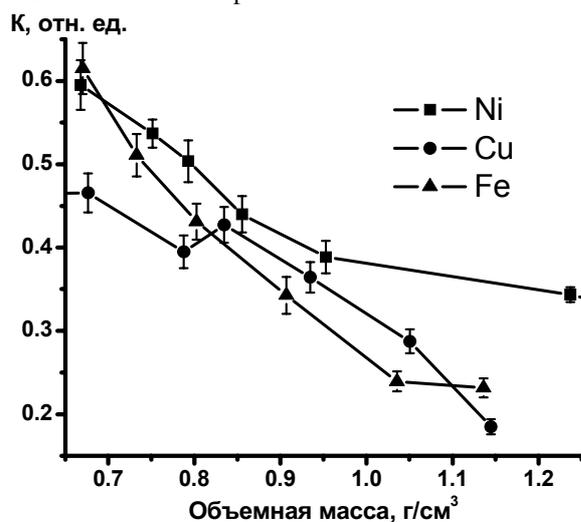
В табл. 1 также приведены значения площади удельной поверхности, которые были определены методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [5], и качественный фазовый состав продуктов окисления.

**Таблица 1.** Характеристики исходных нанопорошков

Образцы	Fe	Ni	Cu
$m$ , мг	22,4	24,2	24,4
$T_H$ , °C	225	290	190
$\alpha$ , мас. %	27,0	14,9	13,5
$\nu_{ок}$ , мг/мин	0,10	0,24	0,22
$E$ , Дж/г	43,3	32,5	25,4
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	6,0	7,6	9,0
Оксидные фазы	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO, Cu <sub>2</sub> O

### Действие лазерного излучения на нанопорошки

Действие лазерного излучения приводит к нагреванию исследуемого материала, к фазовым переходам, химическим процессам, что сопровождается акустической эмиссией. Зависимость коэффициентов поглощения лазерного излучения исследуемых нанопорошков от их объемных масс представлены на рис. 3. Согласно полученным данным, коэффициент поглощения лазерного излучения уменьшается с ростом степени уплотнения. Это связано с увеличением коэффициента отражения. Из исследуемых образцов по ходу кривых можно заключить, что по оптическим характеристикам НП никеля наиболее близок к оптическим свойствам абсолютно черного тела.

**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов поглощения лазерного излучения нанопорошков металлов от объемной массы

### Продукты взаимодействия в воздухе лазерного излучения с нанопорошками

После воздействия лазерного излучения на исследуемые нанопорошки был проведен их термический анализ при тех же условиях. Параметры химической активности этих порошков и другие данные представлены в табл. 2.

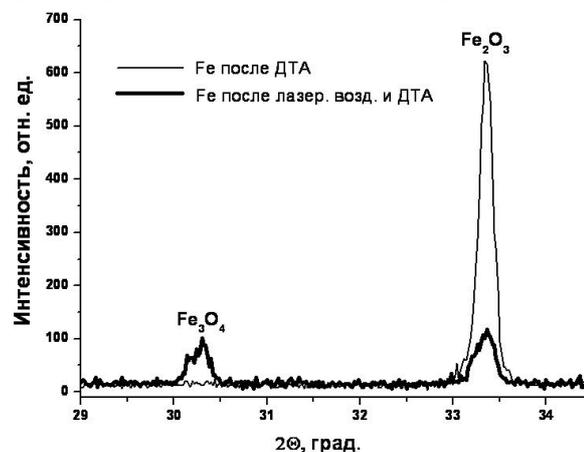
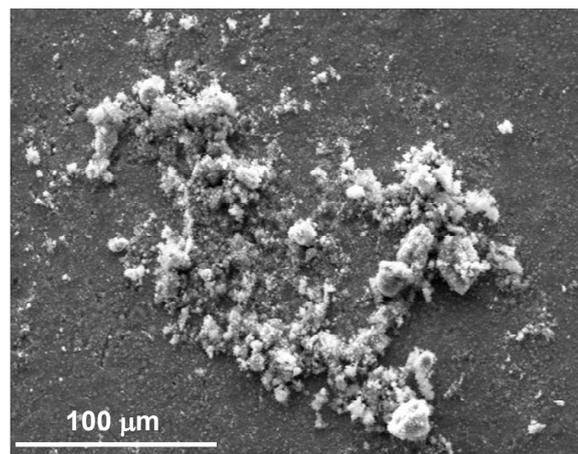
Нанопорошки, обработанные лазерным излучением, отличаются от исходных как по величине параметров активности, так и по фазовому составу (для НП железа). Наиболее подвержен термическому воздействию НП железа, его температура на-

чала окисления снизилась до 175 °C. Из сравнения табл. 1 и 2 можно отметить, что окисление нанопорошков, обработанных лазерным излучением, проходило менее интенсивно по сравнению с исходными НП.

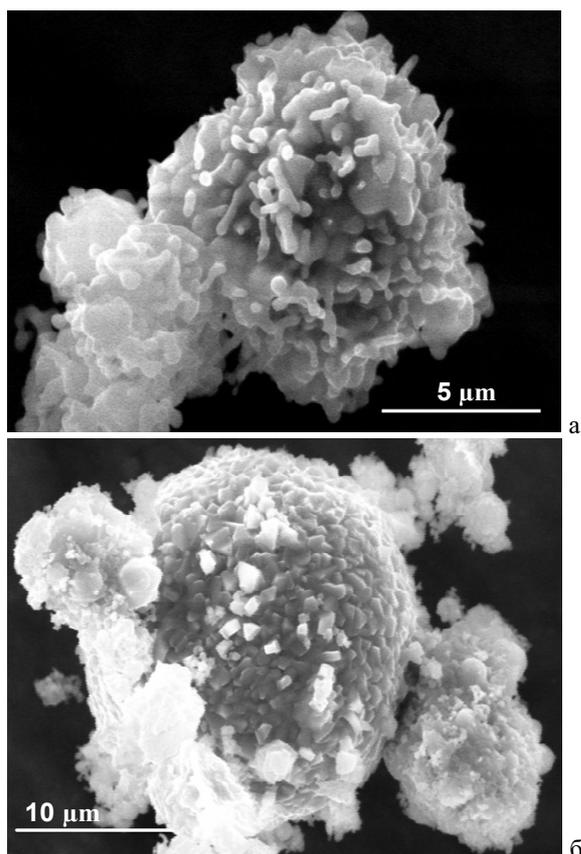
**Таблица 2.** Характеристики нанопорошков, обработанных лазерным излучением

Образцы	Fe	Ni	Cu
$m$ , мг	21,5	21,0	18,0
$T_H$ , °C	175	275	240
$\alpha$ , мас. %	16,0	21,5	10,0
$\nu_{ок}$ , мг/мин	0,15	0,22	0,12
Оксидные фазы	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO	CuO, Cu <sub>2</sub> O

Фазовый состав нанопорошков, обработанных лазерным излучением, представлен в табл. 2. Для НП железа получены следующие результаты: дифрактограмма продуктов окисления, рис. 4.

**Рис. 4.** Фазовый состав продуктов окисления нанопорошка железа**Рис. 5.** Микрофотография уплотненного НП железа в области действия лазерного излучения

После обработки НП железа лазерным излучением и затем после нагревания до 800 °C была обнаружена устойчивая фаза магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели помимо фазы гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Вполне возможно, что образование этой фазы



**Рис. 6.** Микрофотографии продуктов окисления нанопорошка железа после: а) нагрева, б) воздействия лазерного излучения и нагрева

началось при воздействии лазерного излучения. Воздействие лазерного излучения на НП в течение короткого времени (2...3 с) вызывало его частичное окисление. На рис. 5 представлена микрофотография уплотненного НП железа с участком области,

на которую действовало лазерное излучение. На микрофотографии видно, что на поверхности спёка спрессованного порошка имеются частично окисленные оgranенные нанопфрагменты.

Микроанализ продуктов окисления НП железа после нагрева; после действия лазерного излучения и последующего нагрева показал, что продукты окисления различаются по наноструктуре, рис. 6.

#### Выводы

1. Для нанопорошка меди критерий Бедвордса-Пиллинга не выполняется, что связано с образованием двух оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в процессе окисления, которые кристаллизуются и разделяются на отдельные частицы 4...7 нм, оксидная пленка не является сплошной и защитной.
2. Согласно данным ДТА, из исследуемых образцов наиболее термически устойчивым является нанопорошок никеля ( $T_n=290^\circ\text{C}$ ).
3. Расчет коэффициентов поглощения лазерного излучения свидетельствует о том, что нанопорошок никеля наиболее приближен к оптическим свойствам абсолютно черного тела. Для всех исследуемых нанопорошков металлов коэффициент поглощения излучения  $\text{CO}_2$ -лазера уменьшается с ростом их объемных масс.
4. Рентгенофазовый анализ показал, что при нагревании в воздухе нанопорошка железа, обработанного лазерным излучением, кроме фазы гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  стабилизируется также фаза магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Микроскопический анализ подтвердил различие в наноструктуре продуктов окисления.

*Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-00707).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
2. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.
3. Ильин А.П., Громов А.А., Яблунский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
4. Français O. Détection synchrone. – Paris: Unité EM4-CIAN, 2003–2004. – 26 p.
5. Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В., Угольникова Т.А., Акименко В.Б. Диагностика порошков металлов. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
6. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

*Поступила 04.04.2008 г.*