

УДК 544.5

СОСТАВ И СТРУКТУРА ЗАЩИТНОЙ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНОЙ ОБОЛОЧКИ НА ЧАСТИЦАХ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Н.И. Радишевская, А.Ю. Чапская, О.В. Львов*, В.И. Верещагин**, А.В. Коршунов**

Томский научный центр СО РАН

*Томский государственный университет

**Томский политехнический университет

E-mail: cay@sibmail.com

Установлено, что структура гидроксооксидных фаз в составе поверхностного слоя частиц нанопорошков алюминия зависит от условий пассивирования, условий и продолжительности хранения, размера частиц нанопорошка алюминия и присутствия примесей. Показано, что термическая обработка нанопорошков алюминия до 550 °С приводит к образованию на поверхности частиц оксида γ - Al_2O_3 . Представлена схема образования гидроксооксидного слоя на поверхности алюминия.

Ключевые слова:

Алюминий, нанопорошки, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия.

Key words:

Aluminum, nanopowders, IR-spectroscopy, X-ray analysis, thermogravimetry.

Введение

В последнее время в связи с созданием новых технологий получения нанопорошков металлов и доведением их производства до полупромышленных масштабов резко усилился интерес к изучению нанопорошков и наноматериалов. Нанопорошки алюминия (НПА) используются в качестве компонента металлизированных горючих смесей, при получении тугоплавких керамических материалов и тепловыделяющих смесей при обработке металлов (сварка, резка и т. д.) [1, 2]. Нанопорошок алюминия перспективен в водородной энергетике [3]. В работе [2] подробно исследованы закономерности горения НПА на воздухе. Авторами показано, что толщина и состав гидроксооксидного слоя электровзрывных порошков зависят от вида газ-среды, в которой осуществлялся электрический взрыв, от условий их пассивирования.

Известно, что на поверхности алюминия на воздухе формируется рентгеноаморфный слой толщиной 2...10 нм, в состав которого могут входить гидроксиды: байерит — α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, бемит γ - AlOON . В интервале 500...600 °С наблюдается резкое возрастание скорости окисления нанодисперсного алюминия, что связано с нарушением целостности защитного покрытия из-за образования паров Al_2O и значительного саморазогрева [4]. Анализ литературных данных показал, что не достаточно полно изучены условия образования гидроксооксидного слоя на поверхности частиц НПА на воздухе, содержащего наноструктурные образования оксидных и гидроксидных фаз. Изучение изменений в составе и структуре защитного слоя в результате термической обработки позволит изучить причины, влияющие не только на процессы окисления НПА, но и на формирование структур конечных продуктов, получаемых с использованием нанодисперсного алюминия.

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование состава и структуры защитного ги-

дроксооксидного слоя и его структурных превращений в процессе термической обработки.

Материалы и методы исследования

В работе использовали пассивированный нанопорошок алюминия (НПА), полученный с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона, с распределением частиц по диаметру 80...1600 мкм. Продукты термообработки НПА исследовали в диапазоне от 20 до 550 °С. Запись ИК-спектров полученных гидроксооксидных слоев на поверхности алюминия осуществляли в области 4000...400 см^{-1} . В работе использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 (США). Фазовый состав исследуемых образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Япония). Исследование окисления образцов проводили с использованием термоанализатора STD Q600 от 20 до 1100 °С.

Результаты и их обсуждение

Структура гидроксооксидного слоя НПА в значительной степени определяется адсорбционными процессами на поверхности частиц ($10,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$) [2]. При пассивировании нанопорошков образуется несколько монослоев оксида алюминия. В дальнейшем окислителем нанопорошка алюминия являются протоны, которые образуются при диссоциации воды на поверхности. Важную роль в этих процессах играет адсорбция паров воды на поверхности оксидного слоя. В результате взаимодействия молекул воды с оксидным слоем частиц алюминия образуется первый гидроксооксидный слой в виде $-\text{AlOH}$ -групп. Дальнейшая адсорбция H_2O из газовой фазы приводит к возникновению второго слоя путем водородного связывания молекул воды и образованию комплексов $-\text{AlOH} \cdots \text{OH}_2$ [5]. Выделившийся в результате диссоциации H_2O протон диффундирует через оксидный слой к поверхности металлического ядра.

Существенную роль в образовании защитного слоя на алюминии играют и содержащиеся в нем примеси. В процессе получения НПА примеси концентрируются в приповерхностном слое частиц, и тем самым повышают их устойчивость к окислению [2]. В табл. 1 приведен элементный состав нанодисперсного алюминиевого порошка. Видно, что содержание примесей железа в НПА на порядок и более превышает содержание других металлов.

Таблица 1. Элементный состав нанопорошка алюминия

Элемент	Al	Fe	Si	Mn	Cu
Содержание, мас. %	98,056	0,25	0,018	0,01	0,02

В зависимости от содержания паров воды в атмосфере, от площади поверхности порошков алюминия и их примесного состава количество адсорбированных молекул H_2O и OH -групп будет меняться, следовательно, будет меняться и основность поверхности частиц.

В результате адсорбции молекул воды, ее диссоциации на поверхности образуются анионы OH^- и катионы H^+ . Последние и являются окислителем, их взаимодействие в конечном итоге приводит к образованию аморфного гидроксида переменного состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. РФА исходного НПА подтверждает аморфность гидроксида оксидного слоя, который при длительном хранении кристаллизуется в низкотемпературную модификацию $\gamma-Al_2O_3$. С увеличением удельной поверхности НПА сорбция воды происходит за счет собственной капиллярной системы нанопорошка.

Исследования защитного слоя методом ИК-спектроскопии в области $4000...400\text{ см}^{-1}$ показали неоднородность структуры оксидно-гидроксидного слоя. Наряду с полосами поглощения, характер-

ными для оксидов алюминия наблюдаются колебания связи $Al-OH$, относящиеся к гидроксиду алюминия (рис. 1, кривая 1). В ИК-спектре исходного НПА присутствуют полосы поглощения, характерные для тетраэдрически координированного алюминия в составе $\gamma-Al_2O_3$ ($753,2$; $777,3\text{ см}^{-1}$).

Интенсивная полоса поглощения при $935,5\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационному колебанию $Al-OH$. При $577,5$; $554,3$ и $869,1\text{ см}^{-1}$ проявляются незначительные полосы поглощения, по-видимому, относящиеся к структуре $\theta-Al_2O_3$. Гиббсит $Al(OH)_3$ также обнаружен в составе защитной пленки по набору полос $1281,9$; $1100,1$; $493,1$ и $419,3\text{ см}^{-1}$ [10, 11]. При $1030,0\text{ см}^{-1}$ наблюдается неразрешенная полоса, указывающая на то, что в состав оксидной пленки входит байерит — $Al(OH)_3$. Полоса поглощения $\sim 3700\text{ см}^{-1}$ принадлежит поверхностным OH -группам. Содержатся также структурные гидроксо-группы, валентные колебания OH -связей которого проявляются при $3036,5$ и $3290,1\text{ см}^{-1}$ [12].

Анализ ИК-спектров исходных порошков алюминия в области $1200...2500\text{ см}^{-1}$ подтверждает, что в результате хемосорбции CO_2 на их поверхности образуются карбонатно-карбоксилатные структуры [14]. Широкая полоса поглощения в интервале $1750...2000\text{ см}^{-1}$ может быть связана с образованием группы HCO . Нагрев при 550°C приводит к ее исчезновению. Кроме того, на поверхности НПА наблюдаются две полосы поглощения: ~ 2360 и $\sim 2390\text{ см}^{-1}$, относящиеся с адсорбированному CO_2 [6, 14].

Чем выше влажность атмосферного воздуха, тем быстрее образуется гидроксооксидное покрытие. Аморфные гидроксиды неустойчивы и с течением времени превращаются главным образом в бемит, но возможно образование и других гидроксидных форм. Таким образом, кристаллический бемит и гиббсит представляют собой конеч-

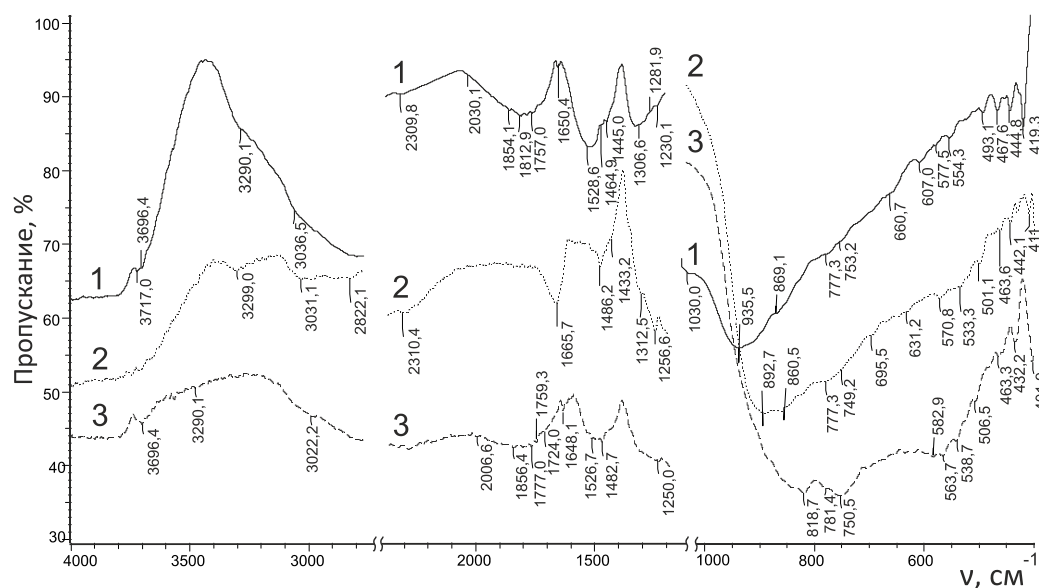


Рис. 1. ИК-спектры нанопорошка алюминия, термообработанного при температурах: 1) исходный; 2) 550; 3) 850 $^\circ\text{C}$

ные продукты медленно протекающего процесса кристаллизации аморфных фаз. Эти процессы аналогичны процессам, протекающим при старении гидроксидов [13, 15]. С увеличением температуры наблюдается значительное ускорение их кристаллизации.

ИК-спектроскопические исследования продуктов термообработки НПА до 400 °С, как видно из рис. 2, показали, что наблюдается незначительный сдвиг полосы поглощения, связанной с деформационным колебанием связи Al-OH в высокочастотную область (с 935,5 см⁻¹ — исходный НПА до 941,6 см⁻¹ — НПА, термообработанный при 400 °С). Это происходит за счет удаления адсорбированной на поверхности частиц воды и усиления связи Al-OH. Дальнейший нагрев (500...550 °С) приводит к резкому смещению полосы поглощения в низкочастотную область, что свидетельствует о том, что наряду с процессом дегидратации протекает еще и процесс дегидроксилирования [11].

Дальнейшее повышение температуры НПА (рис. 1, кривая 2) приводит к удалению конституционной воды из гидроксидов, что связано с увеличением интенсивности полос поглощения, ответственных за деформационные колебания связей Al-O-H при 860,5; 570,8 и 533,3 см⁻¹, характерные для θ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ (777,3; 749,2 см⁻¹) и бемита (3299,0; 1665,7 см⁻¹). Полоса поглощения ~870...810 см⁻¹ (плавающая полоса) отвечает валентным колебаниям связи Al-O тетраэдрически координированных атомов алюминия в промежуточных модификациях Al₂O₃ (рис. 2) [14].

Исследование масс-спектров накопленных газообразных продуктов показало, что в температурном интервале от 300 до 550 °С наблюдалось выделение водорода. Это связано с накоплением водорода в объеме наночастиц, начиная с момента пассивирования и в процессе хранения [2]. При 20 °С фазообразование наиболее вероятно протекает по схеме: аморфная фаза → псевдобемит (AlOOH) → бемит (γ -AlOOH) → байерит-Al(OH)₃ → гиббсит-Al(OH)₃. После нагрева НПА до 550 °С в ИК-спектре обнаруживается слабая полоса поглощения при ~2310 см⁻¹, характерная для термически более устойчивых модификаций оксида алюминия [8, 16].

Кроме того, в процессе дегидратации образуются напряженные алюмоокислородные мостики типа Al-O-Al или Al⁺O²⁻-Al⁺ (оксомостики), возникающие при удалении с поверхности гидроксильных групп — α -центры.

При прогреве выше 550 °С происходит самопроизвольное окисление и повышение температуры образца на 500...1000° выше, чем температур нагревателя. Это соответствует условиям протекания процесса в условиях теплового взрыва и формированию высокотемпературных продуктов окисления. Среди продуктов наблюдались высокотемпературные фазы, такие как α -Al₂O₃ и Al₃O₃N (рис. 3), при этом существенные фазовые превращения произошли в гидроксооксидном слое: при высоких температурах происходит полное разложение водосодержащих фаз [2].

При этом в ИК-спектрах наблюдается появление интенсивной полосы поглощения в области

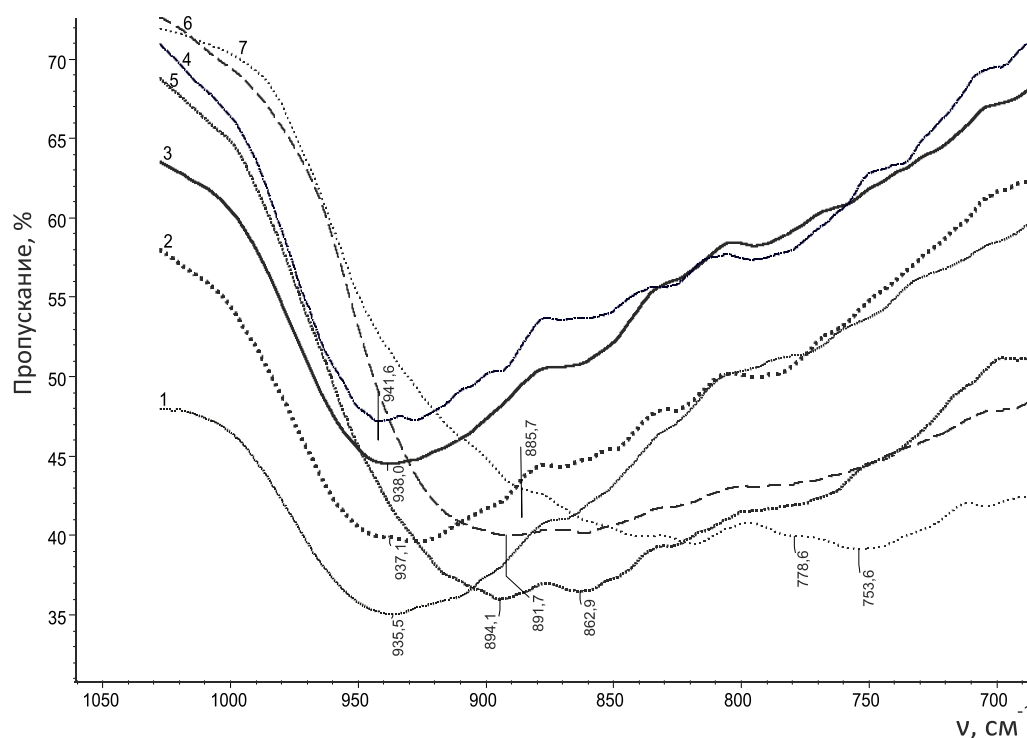


Рис. 2. ИК-спектры нанопорошка алюминия, отожженного при разных температурах: 1) исходный НПА; 2) 200; 3) 300; 4) 400; 5) 500; 6) 550 °С

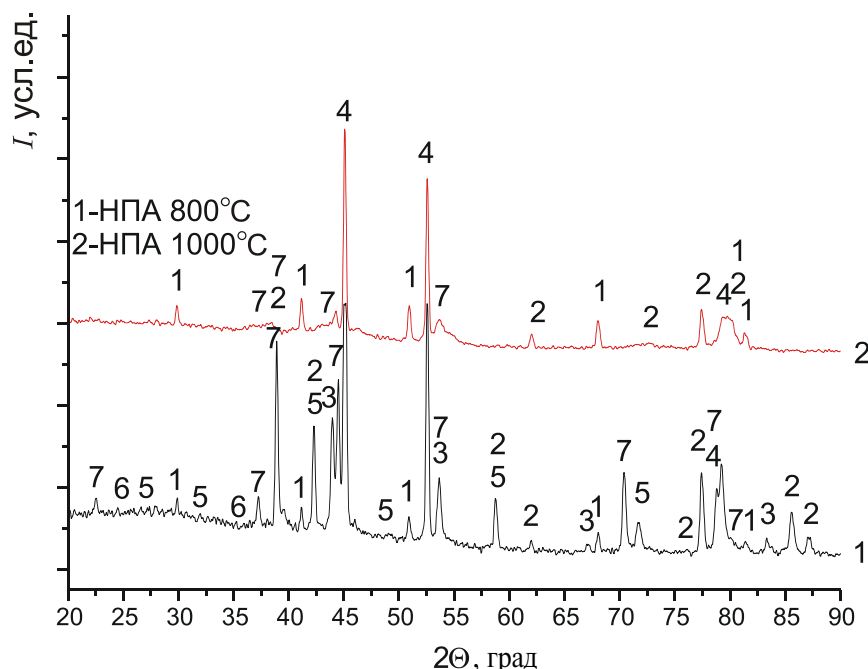
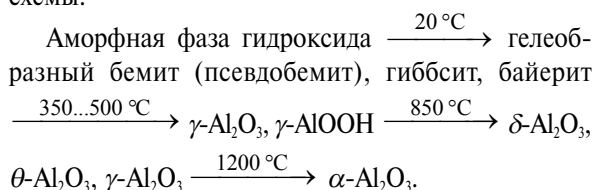


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов термообработки нанопорошка алюминия: 1) α - Al_2O_3 ; 2) θ - Al_2O_3 ; 3) $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$; 4) Al ; 5) δ - Al_2O_3 ; 6) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бемит); 7) γ - Al_2O_3

1690...1750 см^{-1} . Широкая полоса поглощения в интервале 1750...2000 см^{-1} может указывать на образование групп HCO .

Термический анализ НПА показал, что его окисление начинается еще до плавления алюминия. Это связано, очевидно, с нарушением целостности гидроксооксидного покрытия при протекании реакции $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{Al}(\text{ж}) = \text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ [2].

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет представить последовательность превращения гидроксооксидного слоя НПА в результате термической обработки в виде следующей схемы:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Бондарчук С.С., Певченко Б.В. Исследование процессов горения ВЭМ с нанопорошками алюминия // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 1–2. – С. 89–101.
2. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П., Попенко Е.М. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
3. Коршунов А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 5–11.
4. Vargel C. Corrosion of aluminium. – Hardbound, Elsevir, 2004. – 700 p.

Выводы

1. В результате диссоциативной хемосорбции воды на поверхности нанопорошка Al образуются аморфные гидроксиды, состав которых определяется размером частиц, условиями пассивирования и хранения порошков.
2. Термическая обработка нанопорошка Al до температур $\sim 550^\circ\text{C}$ приводит к образованию на его поверхности фазы γ - Al_2O_3 , что сопровождается дегидратацией гидроксооксидных фаз и их кристаллизацией.
3. При нагревании нанопорошков алюминия выше температуры плавления алюминия целостность защитной гидроксооксидной оболочки нарушается, что может быть связано с формированием газообразного субоксида Al_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-08-99101 офи-р.

5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодispersных оксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. под ред. В.И. Лыгина – М.: Мир, 1969. – 516 с.
8. Промышленный катализ в лекциях / под ред. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2009. – Вып. 8. – 112 с.
9. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Алгоритм расчета констант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов // Техника и технология силикатов. – 2005. – Т. 12. – № 1–2. – С. 11–16.

10. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б. и др. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. — Л.: Химия, 1983. — 160 с.
11. Барабанов В.Ф. Современные физические методы в геохимии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. — 391 с.
12. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. — 117 с.
13. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. — М.: Наука, 1971. — 266 с.
14. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. — М.: Наука, 1972. — 460 с.
15. Печенюк С.И., Симушин В.В., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности гидрокселей оксигидроксида алюминия // Известия Челябинского научного центра. — 2006. — № 4 (34). — С. 64–68.
16. Петрий О.А., Лунин В.В. Катализ. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 287 с.
17. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972. — 294 с.

Поступила 01.02.2011 г.

УДК 544.45

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА НИТРИДОВ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ

А.П. Ильин, Л.О. Роот, Е.С. Звягинцева

Томский политехнический университет
E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Рассмотрены экспериментальные методы повышения выхода нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе: повышение массы навески нанопорошка алюминия, ограничение объема воздуха и др. Экспериментально изучено влияние на выход нитридов алюминия и титана ИК излучения на горящие образцы нанопорошка алюминия и его смесей. Установлено неоднозначное влияние облучения на выход нитридов.

Ключевые слова:

Алюминий, титан, нанопорошок, нитрид алюминия, нитрид титана, ИК излучение, горение.

Key words:

Aluminium, titanium, nanopowders, aluminium nitride, titanium nitride, IR radiation, combustion.

Введение

Изучение горения в воздухе нанопорошков (НП) бора, кремния, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала и хрома, а также их смесей с НП алюминия показало, что в составе продуктов их сгорания в воздухе содержались соответствующие нитриды [1–3]. Среди различного вида керамических материалов интерес представляют нитриды алюминия, титана и нитридосодержащие композиты на их основе. Это связано с их уникальными свойствами: нитрид алюминия является хорошим изолятором, устойчив в среде азота до высоких температур, в то же время по теплопроводности сравним с серебром. В настоящее время такая нитридная керамика широко используется в качестве подложек в электронике. Нитрид алюминия не смачивается жидким алюминием, поэтому изделия из него широко используются в литейном производстве. Нитрид титана широко используется в качестве защитного и декоративного покрытия на различные изделия.

Одним из наиболее перспективных методов получения нитридосодержащих композитов является синтез сжиганием порошкообразных металлов в воздухе при атмосферном давлении. Это напри-

вление в настоящее время интенсивно развивается, так как синтез протекает в самоподдерживающемся экзотермическом режиме за короткое время. Для масштабного производства нитридосодержащих материалов и технической керамики с помощью синтеза сжиганием необходимо разработать методы повышения выхода нитридов в продуктах сгорания.

Ранее было изучено влияние массы образца нанопорошка алюминия на выход нитрида алюминия [1]. Результаты исследований показали, что с увеличением массы образцов исходного НП алюминия с 0,5 до 15 г, содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания увеличивалось на 10...15 мас. %, содержание остаточного алюминия было антибатно содержанию нитрида алюминия. Содержание нитрида алюминия не достигало максимума и имело тенденцию к росту с увеличением массы исходного НП алюминия. Соотношение оксид: нитрид составляло 1:3 в продуктах сгорания в стационарной области и менялось слабо при увеличении массы образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного алюминия в продукты (без учета недогорания) показало, что во всем диапазоне масс образцов алюминий реаги-