

УДК 546.62:544.77:536.4.032.2

ПАРАМЕТРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ

А.В. Коршунов

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

С использованием дифференциального термического анализа исследованы параметры плавления (энтальпия плавления, температура плавления) порошков Al с различной дисперсностью. Показано, что при уменьшении диаметра частиц Al от микронного (грубодисперсные промышленные порошки АСД-1, АСД-4) до субмикронного и наноразмерного диапазона (электровзрывные порошки, $d_{cp}=120$ нм) происходит уменьшение величин температуры плавления на 6 градусов и удельной энтальпии плавления на 55 % относительно алюминия в массивном состоянии. На основе данных о составе исследованных образцов установлено, что понижение температуры плавления связано с формированием эвтектической системы Al-Fe с примесями железа (0,1...0,3 мас. %). Уменьшение удельной энтальпии плавления с увеличением дисперсности порошков Al обусловлено понижением доли металлической составляющей в субмикронных и наночастицах за счет влияния поверхностных оксидно-гидроксидных пленок.

Ключевые слова:

Алюминий, субмикронные и наночастицы, дифференциальный термический анализ, плавление, энтальпия плавления, температура плавления.

Введение

Размерная зависимость свойств малых металлических частиц (оптических, электрофизических, магнитных, физико-химических) обусловлена увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с долей атомов в объеме частиц. Фундаментальное значение с точки зрения термодинамического описания состояния наноразмерных частиц имеют результаты экспериментального изучения влияния размерного фактора на термодинамические характеристики вещества в наносостоянии, и прежде всего – на параметры фазовых переходов.

Известно, что в зависимости от состояния металлических частиц и внешних условий температура плавления наночастиц металлов может быть ниже (для единичных наночастиц) или выше (наночастицы в составе матриц) стандартной величины [1–3]. В литературе опубликовано большое число моделей плавления наночастиц металлов и тонких пленок [1–3]. Нужно отметить, что предположение о понижении $t_{пл}$ малых металлических частиц по сравнению с массивными металлами было высказано еще в начале XX в. [3]. Вместе с тем, корректность интерпретации ряда полученных к настоящему времени экспериментальных результатов, положенных в основу моделей понижения температуры плавления наночастиц, не всегда достаточно обоснована. Например, в известной работе 70-х гг. XX в. [4] на основании данных просвечивающей электронной микроскопии и электронографии показано, что частицы Au размером 2...5 нм плавятся при температурах на $\approx 500^\circ$ ниже, чем массивный металл. Из результатов более поздней работы [5] следует, что в сходных экспериментальных условиях вероятнее всего происходит не плавление, а сублимация частиц Au под воздействием электронного пучка.

Большинство экспериментальных работ по исследованию размерной зависимости температуры

плавления металлических частиц и тонких пленок выполнено для металлов с $t_{пл} < 1000^\circ\text{C}$ [6–12]. В [6] показано, что для частиц Al радиусом порядка 40 нм наблюдается понижение $t_{пл}$ на 4 градуса, для частиц с $r=11$ нм $\Delta t_{пл}$ составляет 13 градусов. При этом понижение $t_{пл}$ наблюдается как для образцов с широким, так и узким интервалом распределения по размерам, а также окисленных при 830°C частиц с целью уменьшения радиуса их металлического ядра. Полученные в работе [6] результаты использованы для расчетов на основе уравнения Гиббса–Томсона, соответствие расчетных и экспериментальных данных достигалось при условии понижения поверхностного натяжения металла в наночастицах Al по сравнению с массивным металлом. В качестве причины этого эффекта в [6] указывается наличие оксидной оболочки на поверхности частиц Al. Уменьшение доли металлического Al в нанопорошках за счет их окисленности в качестве причины понижения $\Delta H_{пл}$ авторами [6] не рассматривается.

Изучение плавления наночастиц и тонких пленок металлов (In, Ge, Sn, Pb, Bi, Cu в матрицах и на подложках [7–12] показало, что с уменьшением размеров частиц и толщины пленок происходит понижение температуры плавления. Вместе с тем, величины $\Delta t_{пл}$, полученные различными авторами, зачастую не имеют корреляции с размером: $\Delta t_{пл}$ для частиц Sn $d=30$ нм составила 2 градуса [9, 10], для частиц Cu с $d=50$ нм – 650 градусов [12], для частиц Ge с $d=5...50$ нм $\Delta t_{пл} \approx 100$ градусов [7], для пленок Bi толщиной 20 нм $\Delta t_{пл}=5$ градусов [11].

Общим недостатком большинства работ по исследованию фазовых переходов в частицах и тонких пленках металлов является отсутствие данных по составу исследуемых объектов. Как правило, авторы ограничиваются характеристикой состава исходных материалов, из которых с применением высокоэнергетических воздействий (испа-

рение–конденсация, механическое диспергирование и др.) получены наночастицы и пленки. Вместе с тем очевидно, что в наноматериалах существенно возрастает вероятность формирования эвтектических систем металл–оксид и металл–примесь (материал подложки) с пониженной температурой плавления. В качестве примеров таких систем можно привести следующие [13–15]: в системе Al–Cu эвтектическая температура составляет 548 °С при содержании Cu более 2,5 ат. % ($t_{\text{пл}}(\text{Al})=660$ °С); в системе Al–Si (1,5 ат. % Si) эвтектическое превращение начинается при 577 °С; в системе Bi–Sn температура эвтектического превращения составляет 139 °С при содержании Sn меньшем 2 ат. % ($t_{\text{пл}}(\text{Bi})=271$ °С); для системы Ge–GeO температуры эвтектических превращений составляют 912 и 870 °С ($t_{\text{пл}}(\text{Ge})=937$ °С); в системе Pb–Zn эта температура равна 318 °С (более 0,4 ат. % Zn), $t_{\text{пл}}(\text{Pb})=327$ °С и др. Возможность формирования таких систем, имеющих пониженные температуры плавления, в том числе при использовании стабилизирующих матриц (алюминиевые, свинцовые, силикатные и др.) при исследовании фазовых переходов в наноматериалах, как правило, не учитывается.

Нужно отметить, что как и в случае размерного изменения параметра решетки наночастиц, при объяснении понижения их $t_{\text{пл}}$ зачастую используются внутренне противоречивые модели на основе сжимающего влияния поверхностных слоев. Вместе с тем очевидно, что в случае проявления эффекта сжатия должен уменьшиться молярный объем металла, что приведет к повышению температуры плавления (в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона), а не к ее понижению.

Таким образом, экспериментальные данные по влиянию размеров частиц металлов на параметры фазовых переходов зачастую противоречивы, влияние примесей и оксидных пленок на плавление наноматериалов не учитывается. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния дисперсности и состава порошков Al на параметры их плавления.

Материалы и методы исследования

В работе использованы порошки Al с размером частиц от микронного (грубодисперсные промышленные порошки АСД-1, АСД-4) до субмикронного и наноразмерного (электровзрывные порошки – ЭП) диапазона. Образцы ЭП Al были получены при помощи электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде аргона при напряжениях 26...30 кВ и при давлении газа 0,15...0,50 МПа (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). Формирование оксидной пленки на поверхности частиц ЭП проводили при низких $P_{\text{O}_2}=0,01...0,05$ МПа в течение 2–3 суток. Разделение электровзрывных порошков Al на фракции проводили при помощи седиментации в ацетоне.

Дисперсный состав, морфологию и структуру частиц порошков определяли при помощи методов

динамического рассеяния света в среде этиленгликоля (Nanosizer ZS), растровой (РЭМ, Quanta 200 3D) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМБР, JEOL JEM-3010), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu-K α излучение). Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлуоресцентного (QuantX) анализа. Состав поверхностного слоя частиц исследовали с использованием ИК спектроскопии (Nicolet 5700) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, ESCA 310).

Параметры плавления образцов Al (температура плавления $t_{\text{пл}}$, удельная энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$) определяли с использованием дифференциального термического анализа (ДТА) с применением совмещенного ТГА–ДТА–ДСК анализатора SDT Q 600 (НАЦ ТПУ) в атмосфере аргона, азота и воздуха. Нагревание навесок ($m_0=5...30$ мг) проводили в алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре до $t=700$ °С со скоростью $v_t=10$ К/мин. Объемная скорость потока газа через рабочую зону термоанализатора составляла 100 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 10 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 °С. Усредненные значения параметров плавления определяли графически по ДТА-зависимостям. Доверительные интервалы значений массы и температуры составляли $\pm 0,01$ мг и ± 2 °С, соответственно.

Определение параметров плавления проведено относительно эталона – порошкообразного образца, полученного путем механического измельчения крупнозернистого литого Al чистотой 99,99 %. Для повышения точности определения значений $t_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ применяли дифференцирование теплового потока по температуре, величины $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ вычисляли путем интегрирования максимума на зависимости $Q=f(T)$, пределы интегрирования уточняли графически по точкам изменения знака производной на зависимости $(dQ/dT)=f(T)$.

Результаты и их обсуждение

Для частиц микронных промышленных порошков Al АСД-1 (5...90 мкм) и АСД-4 (8...15 мкм) характерна эллипсоидная и сферическая форма, соответственно. Электровзрывные порошки Al состоят из сферических частиц диаметром $d=0,03...1,5$ мкм, среднечисловой диаметр составляет 120 нм. В соответствии с данными РФА основной кристаллической фазой исследуемых образцов является металлический алюминий, с увеличением дисперсности образцов доля металла уменьшается в интервале $w(\text{Al})=82...98$ мас. %. Определенной зависимости параметра решетки металла от размеров частиц исследованных образцов в пределах погрешности измерений (0,01...0,03 %) не установлено. Для частиц Al субмикронного и наноразмерного диапазона характерно повышение величин микроискажений по сравнению с грубо-

дисперсными порошками в 2–3 раза. Основным металлом-примесью в исследованных порошках Al является Fe, содержание которого при увеличении дисперсности порошков изменяется в пределах 0,1...0,3 мас. %.

Толщина рентгеноаморфного оксидно-гидроксидного слоя на поверхности частиц порошков Al в зависимости от условий и продолжительности хранения (от 1 недели до 3-х лет) составляла 3...10 нм. В спектрах РФЭС образцов электровзрывных порошков проявляются максимумы, соответствующие металлическому Al (энергии связи Al_{2p} 72,77 эВ и Al_{2p} 1/2 73,18 эВ), алюминию в степени окисления +3 (рис. 1), а также кислороду и углероду. Сопоставление величин химического сдвига (75,2 и 75,7 эВ) с литературными данными [16] показывает, что поверхностный слой субмикронных и наночастиц Al включает гидроксиды Al (байерит, бемит). В соответствии с данными ИК-спектроскопии, полоса поглощения в области 940 см⁻¹ обусловлена наличием в составе оболочек структурных гидроксо-групп (рис. 1) [17]. Полосы поглощения при 540...560, 665 см⁻¹ и при 800...900 см⁻¹, соответствующие октаэдрической и тетраэдрической коор-

динации Al, свидетельствуют о разупорядочении структуры гидроксидов; полосы в интервале 420...437 см⁻¹ характерны для связей Al-O в решетке низкотемпературных модификаций оксидов η- и γ-Al₂O₃ [17]. Для исследования состояния воды в составе оксидно-гидроксидных оболочек частиц Al использован ДТА, совмещенный с масс-спектрометрией. Эндоэффекты на ДТА, зафиксированные при нагревании порошков Al с различной дисперсностью, соответствуют процессам десорбции слабо связанной воды, удаления конституционной воды и разложения гидроксидов (рис. 1).

Известно, что нагревание металлического Al вплоть до его плавления не сопровождается полиморфными превращениями металла. Плавление чистого массивного Al характеризуется следующими параметрами: при давлении P=101325 Па температура плавления равна t_{пл}=660,2 °С, энтальпия плавления ΔH_{пл}=10,8 кДж/моль (удельная теплота плавления ΔH_{пл}^{уд}=400 Дж/г) [18]. Из результатов ДТА эталонных образцов следует, что параметры процесса их плавления (t_{пл}=660,6±0,3 °С, ΔH_{пл}^{уд}=398±2 Дж/г) при принятых условиях ДТА совпадают со стандартными в пределах погрешно-

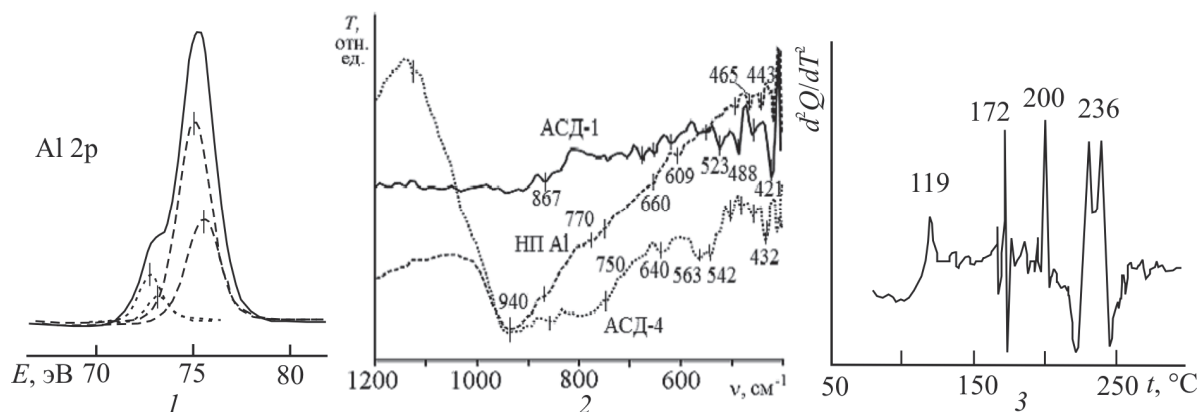


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр (1) электровзрывного порошка Al, ИК-спектры (2) грубодисперсных и электровзрывного нанопорошка Al и (3) зависимости второй производной теплового потока по температуре при линейном нагревании субмикронного порошка Al в атмосфере Ar

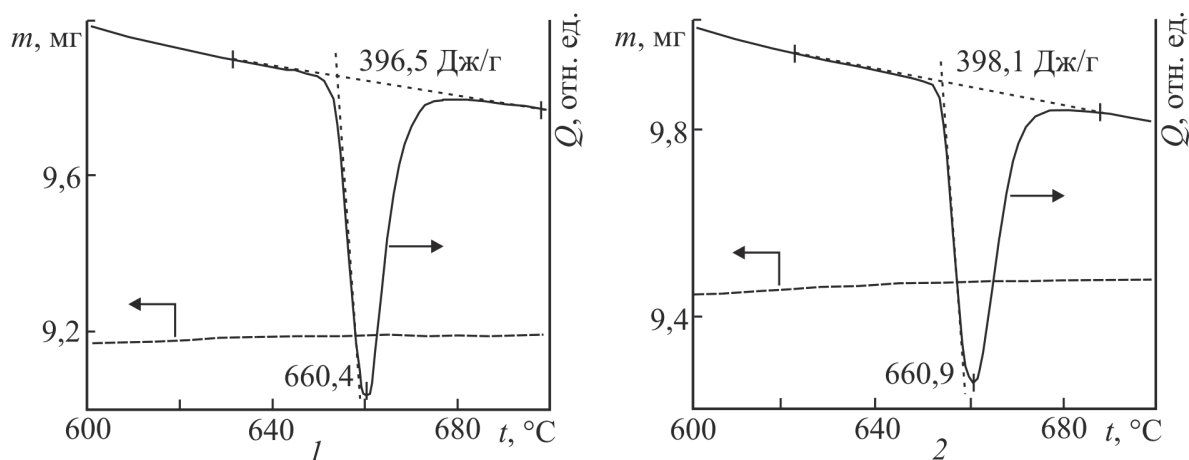


Рис. 2. ТГ- и ДТА-зависимости при нагревании эталонных образцов Al с крупнозернистой (1) и ультрамелкозернистой (2) структурой

сти измерений (рис. 2). Сопоставление параметров плавления образцов Al с крупнозернистой структурой и пластически деформированных образцов Al с ультрамелкозернистой структурой показало, что значения $t_{пл}$ и $\Delta H_{пл}^{уд}$ практически не зависят от структурных особенностей образцов, результаты для инертной атмосферы и воздуха близки (рис. 2). Нагревание компактных образцов Al в воздухе до температуры плавления сопровождается незначительным увеличением массы (0,1...0,3 %), не оказывающего влияния на результаты определения параметров процесса плавления.

Увеличение дисперсности образцов Al при переходе от компактного металла (эталон) к микронным порошкам Al приводит к изменению параметров процесса плавления относительно эталона. Значения $t_{пл}$ для грубодисперсных порошков Al АСД-1 и АСД-4 в атмосфере Ar уменьшаются на ~2,5 градуса, величины $\Delta H_{пл}^{уд}$ уменьшаются с увеличением дисперсности порошков в 1,3–1,5 раза (рис. 3).

При нагревании в атмосфере воздуха происходит более существенное уменьшение величин $\Delta H_{пл}^{уд}$ за счет параллельного протекания процесса окисления (рис. 3). Влияние размерного фактора при переходе от АСД-1 к АСД-4 проявляется в протекании экзотермического процесса окисления при более низких температурах, причиной которого является изменение состава и структуры оксидно-гидроксидного слоя частиц Al. При этом процесс окисления при нагревании в воздухе протекает в узкой области температур 580...640 °С и сопровождается возрастанием массы АСД-4 на ~1,5 % (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению массы даже в момент плавления образца.

Увеличение дисперсности порошков Al до уровня субмикронного и нанодисперсного диапазона приводит к существенному изменению параметров плавления. На рис. 4 приведены результаты определения параметров плавления образцов субмикронной и нанодисперсной фракций ЭП Al в атмо-

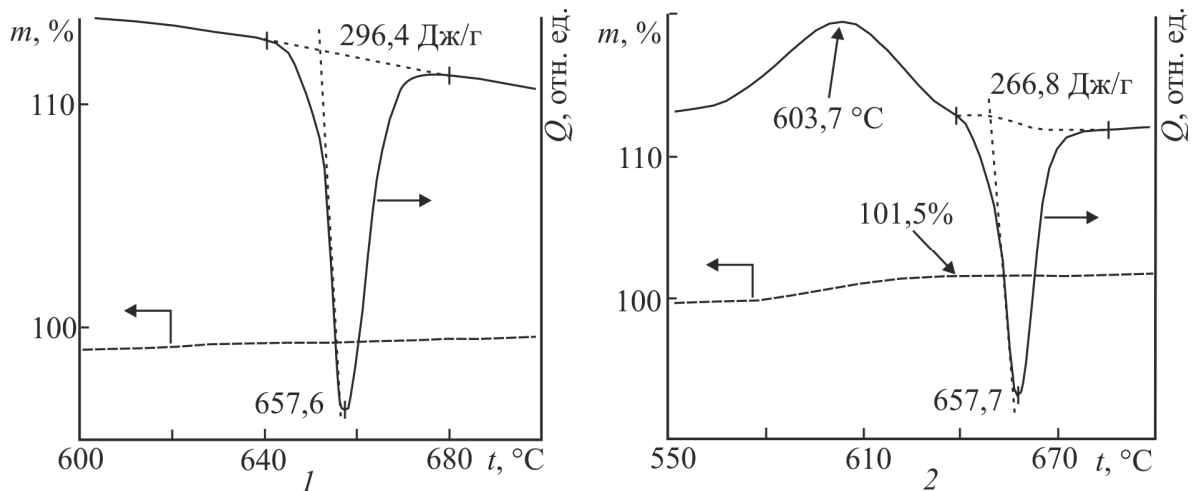


Рис. 3. ТГ- и ДТА-зависимости при нагревании грубодисперсных порошков Al: 1) АСД-1 в атмосфере аргона; 2) АСД-4 в атмосфере воздуха

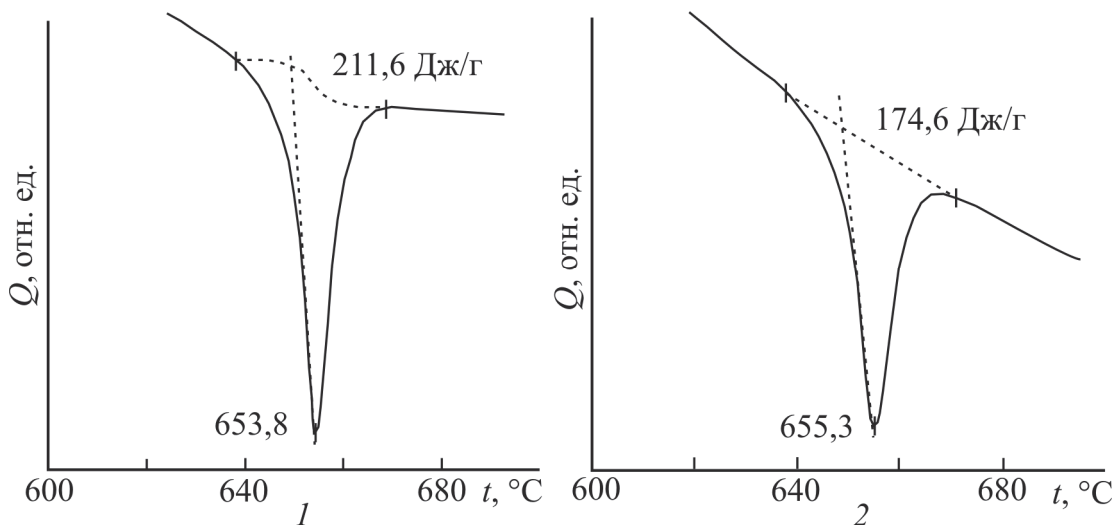


Рис. 4. ДТА-зависимости при нагревании: 1) микронной ($d=1...3$ мкм); 2) наноразмерной ($d_{ф}=0,1$ мкм) фракций электровзрывного порошка Al в атмосфере аргона

сфере Ar. Из полученных данных следует, что $\Delta H_{пл}^{уд}$ нанодисперсной фракции уменьшается в 2,3 раза относительно эталона, температура плавления металла уменьшается на 4...5 градусов по сравнению с массивным Al (рис. 2, 3). В широком диапазоне диаметра частиц субмикронных и нанопорошков Al предельные значения $t_{пл}$ и $\Delta H_{пл}^{уд}$ составляют 653 °C и 175 Дж/г, соответственно.

Таблица. Усредненные экспериментальные значения параметров процесса плавления образцов Al

Образец	Атмосфера	$\Delta H_{пл}^{уд}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
Al компактный (99,99 %)	Воздух	396	660
АСД-1	Азот	298	658
АСД-4	Азот	281	658
Al ЭП, $d_{ср} \approx 1,3$ мкм	Аргон	240	654
Al ЭП, $d_{ср} \approx 0,12$ мкм	Аргон	175	655

Анализ экспериментальных величин температуры плавления и удельных энтальпий плавления в зависимости от дисперсности образцов Al показал, что влияние размерного фактора проявляется в понижении энтальпии плавления при уменьшении размеров структурных фрагментов металла (диаметра частиц, размеров зерен), а также понижении температуры плавления (таблица). Как следует из полученных данных, особенности структуры и дисперсности не имеют определенной корреляции с величинами $t_{пл}$ и $\Delta H_{пл}^{уд}$. Действительно, плавление компактных образцов происходит при относительно высоких температурах, значительно превышающих температуры отпуска и рекристаллизации ($>0,3t_{пл}$), выше которых происходит отжиг дефектов структуры и быстрый рост зерен с последующим переходом наноструктурированного (субмикрокристаллического) состояния в крупнозернистое. Повидимому, установленные зависимости параметров плавления образцов Al с различной дисперсностью определяются не только размерами частиц, но в большей степени особенностями их состава.

Интерпретация экспериментально зафиксированных эффектов уменьшения параметров плавления $t_{пл}$ и $\Delta H_{пл}^{уд}$ порошков Al при переходе от микронного к субмикронному и нанодисперсному диапазону проведена с учетом данных по составу и структуре исследуемых образцов. Из результатов определения содержания примесей в исследуемых порошках Al следует, что предельный характер зависимости $t_{пл}$ от дисперсности (таблица) может быть объяснен присутствием в образцах примесей железа (рис. 5). Содержание Fe в порошках при переходе от АСД-1 к электровзрывным порошкам возрастает в среднем от 0,1 до 0,3 мас. %. В соответствии с диаграммой состояния Al-Fe [13] при содержании Fe в алюминии на уровне десятых долей процента образуется эвтектическая система с более низкой температурой плавления (652 °C) по сравнению с $t_{пл}$ чистого металла (рис. 5).

При большем содержании Fe, а также неравномерном его распределении в объеме алюминия в системе образуются интерметаллиды, с участием которых при относительно низких температурах могут протекать процессы формирования и распада твердых растворов, перитектоидные превращения и расслоение [13]. О преимущественном распределении примеси Fe в межкристаллитных областях свидетельствует увеличение температурного интервала процесса плавления с увеличением дисперсности образцов (рис. 2–4).

Определение влияния размерных и структурных факторов на уменьшение $\Delta H_{пл}$ и $t_{пл}$ с увеличением дисперсности образцов Al проведено с позиции изменения параметра решетки в субмикрокристаллических и наноматериалах. Расчеты параметров фазового перехода проведены с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона [18]. На основе представлений об увеличении энергии межатомной связи в малых металлических частицах межатомные расстояния в них должны уменьшаться по сравнению с решеткой массивного металла, вследствие чего должно происходить уменьшение молярного объема металла V_M^* :

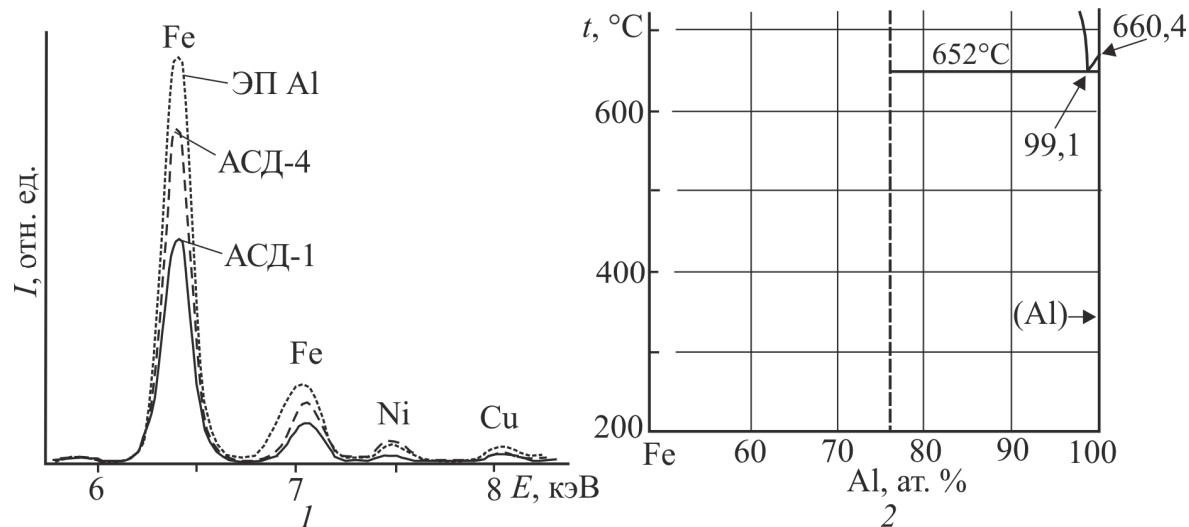


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентные спектры (1) порошков Al и (2) фрагмент диаграммы состояния Al-Fe [13]

$$V_M' = \frac{N_A a^3}{4M(\text{Al})},$$

где a – параметр элементарной ячейки; N_A – число Авогадро; $M(\text{Al})$ – молярная масса Al.

Очевидно, что при плавлении малых частиц величина изменения объема $\Delta V'$ должна превышать таковую для металла со стандартным параметром ячейки. Исходя из этого, при условии равенства температурных коэффициентов внешнего давления dP/dT (без учета сжимаемости металла в частицах), для частиц с одинаковой массой со стандартным и уменьшенным значениями параметра решетки уравнения Клаузиуса–Клапейрона могут быть представлены следующим образом:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V}, \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}'}{T_{\text{пл}}' \Delta V'}.$$

Из равенства этих соотношений следует:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}'}{T_{\text{пл}}'} = \Delta V' \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V}. \quad (1)$$

В связи с тем, что определить степень влияния уменьшения параметра решетки на $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ в отдельности не представляется возможным, величины $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$ удобнее представить в процентах относительно соответствующего соотношения для металлической частицы со стандартным параметром решетки. Результаты расчета зависимости $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}' = f(\Delta a)$ по ур. (1) представлены на рис. 6.

Анализ расчетной зависимости $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}' = f(\Delta a)$ показал, что при уменьшении параметра элементарной ячейки за счет уменьшения длины межатомных связей в наночастице Al должно происходить возрастание величины $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$ вследствие увеличения как $\Delta H_{\text{пл}}'$ (энергия связи при уменьшении межатомного расстояния возрастает), так и $T_{\text{пл}}'$ (величина $\Delta H_{\text{пл}}'$ с уменьшением a возрастает быстрее, чем $T_{\text{пл}}'$). С учетом погрешности определения

параметра элементарной ячейки в образцах нанодисперсной фракции электровзрывных порошков Al, равной 0,01 %, погрешность расчета изменения величины $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$ по ур. (1) составляет 0,46 %. Необходимо отметить, что при учете сжимаемости с использованием уравнения Лапласа [18] расчеты температурных коэффициентов dP/dT приводят к значительно большему повышению величин $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$, чем при расчете по ур. (1).

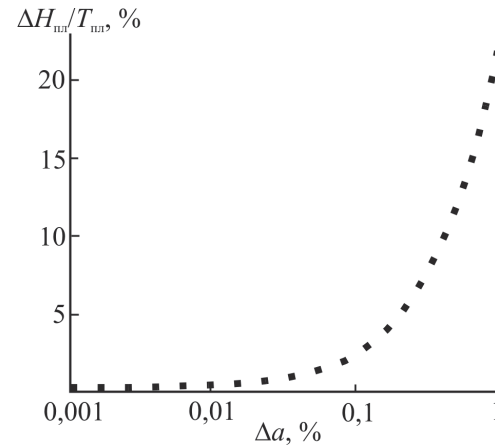


Рис. 6. Расчетная зависимость величины отношения изменения энтальпии плавления к температуре плавления $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$ Al от степени уменьшения параметра элементарной ячейки Δa металла

Таким образом, характер расчетной зависимости параметров процесса плавления наночастиц Al с учетом возможного размерного уменьшения периода идентичности не соответствует полученным экспериментальным данным. Очевидно, что изменение экспериментальных величин $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$ (рис. 3, 4) не связано с изменением параметра решетки, поскольку наблюдаемое изменение величин $\Delta H_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}'$ с увеличением дисперсности образцов существенно превышает величину погрешности определения параметра решетки исследованных образцов.

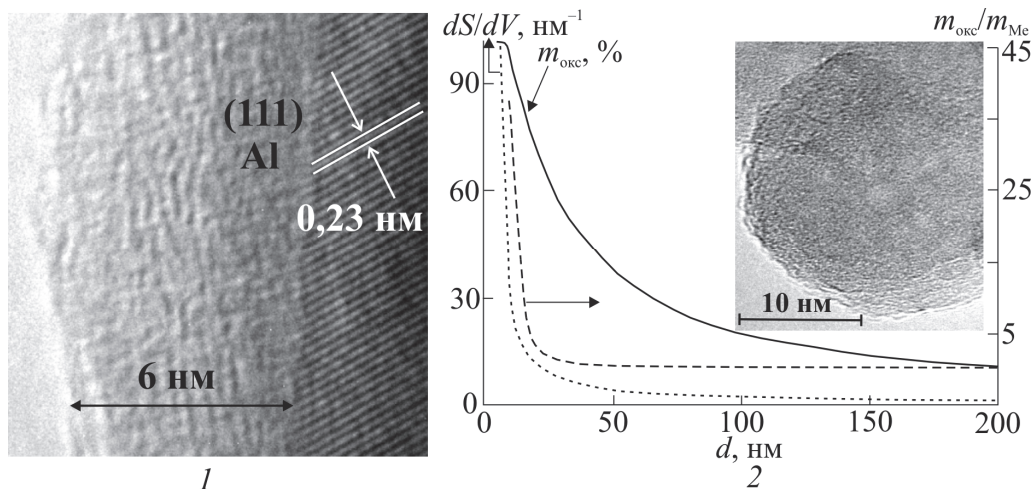


Рис. 7. Микрофотография поверхности (1) субмикронных частиц Al и (2) зависимости величин кривизны поверхности dS/dV , доли оксида $m_{\text{окс}}$ и соотношения оксид/металл $m_{\text{окс}}/m_{\text{Me}}$ от диаметра частиц Al (на врезке – микрофотография частицы Al_2O_3 , образующейся при полном окислении наночастицы Al минимального критического диаметра в условиях пассивирования)

С целью определения влияния толщины поверхностного оксидно-гидроксидного слоя на параметры плавления частиц Al различного размерного диапазона были проведены измерения толщины оксидного слоя с использованием данных ПЭМВР. Анализ расчетных геометрических и массовых соотношений металлической и оксидной составляющих частиц позволил установить зависимость содержания окисленной составляющей от диаметра частиц Al электровзрывных порошков. На рис. 7 приведены зависимости масс фаз, составляющих частицы электровзрывных порошков субмикронного и нанодисперсного размерного диапазонов, а также величины кривизны поверхности раздела оксид/металл $dS/dV=1/r$ от диаметра частиц. Анализ приведенных зависимостей показал, что особенностью частиц нанодисперсного диапазона является экспоненциальный рост величин $m_{\text{окс}}/m_{\text{мет}}=f(d)$ в области $d < 50$ нм, связанный с возрастанием вклада окисленной составляющей на соотношение масс фаз. Такой характер зависимости $m_{\text{окс}}/m_{\text{мет}}=f(d)$ при близких значениях толщины поверхностного оксидного слоя частиц указанного размерного диапазона обуславливает существование предельного минимального диаметра наночастиц (30...50 нм), которые содержат металлическую составляющую в виде ядра частиц. Частицы меньшего диаметра при контакте с кислородсодержащей атмосферой окисляются полностью (рис. 7).

Из результатов термического анализа и электронно-микроскопических данных следует, что экспериментальная зависимость $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ от размеров частиц Al должна соответствовать содержанию металлической составляющей наночастиц. Если учитывать наличие тонких поверхностных оксидных пленок (рис. 8), то для частиц Al с $d < 300$ нм доля металла в составе частиц по отношению к оксиду начинает значительно снижаться, что приводит к уменьшению $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$. Экспериментально зафиксированные значения $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ порядка 175 Дж/г (рис. 4) для нанодисперсной фракции ЭП Al с $d_{\text{ср}} \approx 120$ нм при толщине оксидного слоя 5...6 нм хорошо согласуются с расчетными величинами (рис. 7, 8).

Выводы

1. Увеличение дисперсности образцов Al при переходе от массивного металла к микронным (АСД-1, АСД-4), субмикронным и нанопорошкам ($d_{\text{ср}}=120$ нм) проявляется в понижении температуры плавления на 6 градусов и умень-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. Nanothermodynamics // Handbook of Nanophysics: Principles and Methods. V. 1. Ed. K. Sattler. - NY: Taylor & Francis, 2010. - P. 15-1-15-22.
2. Wautelet M., Shirinyan A.S. Thermodynamics: nano vs. macro // Pure Appl. Chem. - 2009. - V. 81. - № 10. - P. 1921-1930.
3. Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials // Solid State Commun. - 2011. - V. 151. - № 3. - P. 229-233.

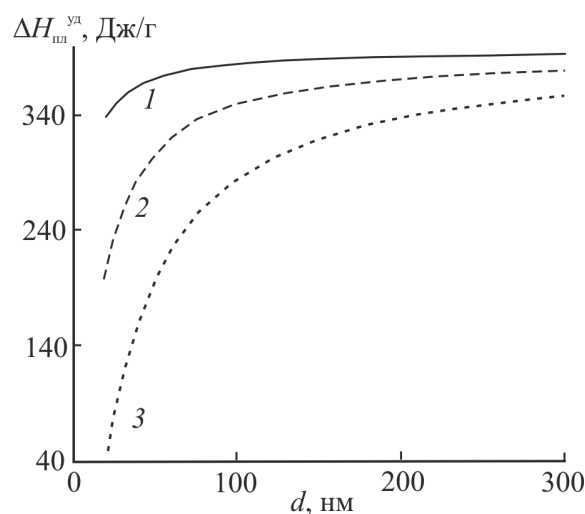


Рис. 8. Расчетные зависимости изменения удельной энтальпии плавления частиц Al от их диаметра при толщине оксидной оболочки: 1) 0,5; 2) 3; 3) 5 нм

шению удельной энтальпии плавления на 55 % от соответствующих величин для массивного металла.

2. На основании данных элементного анализа образцов Al с различной дисперсностью показано, что при переходе от микронных к субмикронным порошкам происходит увеличение содержания примеси железа в образцах от 0,1 до 0,3 мас. %. Примеси железа образуют с Al эвтектику с пониженной, по сравнению с чистым металлом, температурой плавления, что обуславливает экспериментально зафиксированный эффект понижения температуры плавления субмикронных и нанопорошков Al.
3. С использованием данных термического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и расчетов на основе уравнения Клаузиуса-Клапейрона показано, что уменьшение экспериментальных величин удельной энтальпии плавления субмикронных и нанопорошков Al не связано с размерными и структурными факторами и определяется существующим уменьшением доли металла и возрастанием доли окисленной составляющей в составе поверхностных оксидно-гидроксидных пленок при уменьшении диаметра частиц Al в диапазоне $d < 300$ нм.

4. Buffat Ph., Borel P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. - 1976. - V. 13. - № 6. - P. 2287-2298.
5. Young N.P., van Huis M.A., Zandbergen H.W., et al. Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution transmission electron microscopy // Ultramicroscopy. - 2010. - V. 110. - № 5. - P. 506-516.
6. Sun J., Simon S.L. The melting behavior of aluminum nanoparticles // Therm. Acta. - 2007. - V. 463. - № 1-2. - P. 32-40.
7. Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F., et al. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix // J. Appl. Phys. - 2012. - V. 111. - № 4. - P. 043515 (1-4).

8. Lopeandia A.F., Rodriguez-Viejo J. Size-dependent melting and supercooling of Ge nanoparticles embedded in a SiO₂ thin film // *Therm. Acta.* – 2007. – V. 461. – № 1–2. – P. 82–87.
9. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – V. 20. – № 2. – P. 248–253.
10. Jiang H., Moon K., Dong H., et al. Size-dependent melting properties of tin nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 429. – № 4–6. – P. 492–496.
11. Богатыренко С.И., Гладких Н.Т., Крыштал А.П. Понижение температуры плавления с уменьшением толщины пленок Bi, In, Pb и Sn в Al-матрице // *ФИП.* – 2003. – Т. 1. – № 1. – С. 82–88.
12. Yeshchenko O.A., Dmytruk I.M., Alexeenko A.A., Dmytruk A.M. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – № 8. – P. 085434 (1–6).
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
16. Alexander M. R., Thompson G.E., Beamson G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level // *Surf. Interface Anal.* – 2000. – V. 29. – № 7. – P. 468–477.
17. Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксигидроксидов алюминия // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 427–432.
18. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Поступила 15.09.2013 г.

UDC 546.62:544.77:536.4.032.2

MELTING PARAMETERS OF ALUMINUM POWDERS WITH DIFFERENT DISPERSITY

A.V. Korshunov

Tomsk Polytechnic University

Using the differential thermal analysis the author has studied the melting parameters (heat of fusion, melting point) of Al powders with different dispersity. It was shown that while reducing Al particle size from micron (coarse industrial powders ASD-1, ASD-4) to submicron and nanosized range (electro-explosive powders, $d_{av}=120$ nm) the melting point value decreases by six degrees and heat of fusion decreases by 55 % relative to bulk aluminum. Based on the data on the composition and structure of the samples tested it has been ascertained that melting point fall is caused by formation of eutectic system Al-Fe with iron impurities (0,1...0,3 wt. %). The decrease of specific heat of fusion at growth of Al powder dispersity is conditioned by reduction of metal component in submicron and nanoparticles owing to the influence of surface oxide-hydroxide films.

Key words:

Aluminum, submicron- and nanoparticles, differential thermal analysis, melting, heat of fusion, melting point.

REFERENCES

1. Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. Nanothermodynamics. *Handbook of Nanophysics: Principles and Methods. V. 1.* New York, Taylor & Francis, 2010. pp. 15–1–15–22.
2. Wautelet M., Shirinyan A.S. Thermodynamics: nano vs. macro. *Pure Appl. Chem.*, 2009. 81, 10, pp. 1921–1930.
3. Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Commun.*, 2011. 151, 3, pp. 229–233.
4. Buffat Ph., Borel P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A.*, 1976. 13, 6, pp. 2287–2298.
5. Young N.P., van Huis M.A., Zandbergen H.W. Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2010. 110, 5, pp. 506–516.
6. Sun J., Simon S.L. The melting behavior of aluminum nanoparticles. *Therm. Acta.*, 2007. 463, 1–2, pp. 32–40.
7. Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. *J. Appl. Phys.*, 2012. 111, 4, pp. 043515 (1–4).
8. Lopeandia A.F., Rodriguez-Viejo J. Size-dependent melting and supercooling of Ge nanoparticles embedded in a SiO₂ thin film. *Therm. Acta.*, 2007. 461, 1–2, pp. 82–87.
9. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2010. 20, 2, pp. 248–253.
10. Jiang H., Moon K., Dong H. Size-dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 2006. 429, 4–6, pp. 492–496.
11. Bogatyrenko S.I., Gladkikh N.T., Kryshatal A.P. *FIP*, 2003. 1, 1, pp. 82–88.
12. Yeshchenko O.A., Dmytruk I.M., Alexeenko A.A., Dmytruk A.M. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles. *Phys. Rev. B.*, 2007. 75, 8, pp. 085434 (1–6).
13. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem* (Phase diagrams of binary metal systems). Moscow, Mashinostroeniye, 1996. 1, 992 p.
14. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem* (Phase diagrams of binary metal systems). Moscow, Mashinostroeniye, 1997. 2, 1024 p.
15. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem* (Phase diagrams of binary metal systems). Moscow, Mashinostroeniye, 2001. 3, 872 p.
16. Alexander M. R., Thompson G.E., Beamson G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surf. Interface Anal.*, 2000. 29, 7, pp. 468–477.
17. Volkova G.I., Ivanov V.G., Kukhareno O.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2005. 13, 3, pp. 427–432.
18. Grigoryev I.S., Meylikhov E.Z. *Fizicheskiye velichiny* (Physical values). Moscow, Energoatomizdat, 1991. 1232 p.