

УДК 546.62:544.778.4:542.943:543.573

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНОЙ ОБОЛОЧКЕ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

Коршунов Андрей Владимирович,

д-р хим. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: korshunov@tpu.ru

Актуальность исследования закономерностей процесса окисления субмикронных и нанопорошков Al определяется перспективой их использования в качестве добавок в твердые топлива и пиротехнические составы, а также реагентов при получении интерметаллидов и композиционных материалов.

Цель работы: установление влияния физико-химических процессов в оксидно-гидроксидной оболочке частиц Al на закономерности процесса окисления микронных, субмикронных и нанопорошков Al при нагревании в воздухе.

Методы исследования: дифференциальный термический анализ (SDT Q 600), динамическое рассеяние света (Microsizer-201, Nanosizer ZS), растровая (Quanta 200 3D) и просвечивающая электронная микроскопия (JEOL JEM-3010), атомно-эмиссионная спектроскопия (iCAP 6300 Duo), рентгенофлуоресцентный анализ (Quant'X), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (Shimadzu XRD 6000), ИК-спектроскопия (FTIR Nicolet 5700), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (ESCA 310).

Результаты: Показано определяющее влияние структурно-фазовых и химических превращений в поверхностных оксидных слоях частиц Al микронного и субмикронного размерного диапазона (разложение гидроксидов, кристаллизация оксидов, фазовые превращения) на температурные интервалы, скорость и полноту окисления образцов Al с различной дисперсностью. Обосновано влияние фазовых превращений оксида алюминия в условиях линейного нагревания порошков Al на температурные интервалы интенсивного окисления металла. Установлены особенности роста зародышей фазы продукта и развития реакционной поверхности в зависимости от природы металла, заключающиеся в локализации реакционного фронта при окислении субмикронных и наночастиц Al, независимом формировании и росте зародышей фазы оксида алюминия. Установлено нивелирование влияния размеров частиц Al на кинетику их окисления при переходе от микронного к субмикронному размерному диапазону.

Ключевые слова:

Микронные, субмикронные и нанопорошки алюминия; поверхностные оксидные слои; дифференциальный термический анализ; кинетика окисления; формирование и рост зародышей оксида.

Введение

Большое число работ посвящено изучению кинетики и механизма окисления нанопорошков Al (НП) в связи с перспективой их использования в составе высокоэнергетических топлив [1–13]. Вместе с тем данные различных авторов зачастую противоречивы и не позволяют установить причины отличия свойств НП от свойств грубодисперсных порошков. В ряде работ [2–8] с использованием метода термогравиметрии показано, что существенное повышение скорости окисления НП в воздухе в отличие от грубодисперсных порошков наблюдается в интервале температур 450–600 °С, то есть ниже температуры плавления ($t_{пл} = 660$ °С) Al. В работах [2, 5, 9] эффект резкого увеличения скорости окисления НП при 450–600 °С авторы объясняют растрескиванием оксидной оболочки частиц вследствие кристаллизации аморфного оксидного слоя, в [4] – воспламенением образца, в [8, 10] – плавлением металла.

Единого мнения о механизме окисления наночастиц Al при $t < t_{пл}$ до сих пор не сформулировано. В работе [5] показано, что механизм низкотемпературного окисления наночастиц Al включает стадию взаимодействия металла с O₂ в кинетическом режиме, в ходе которой происходит увеличение толщины оксидной оболочки. Вторая стадия протекает в диффузионном режиме, скорость процесса

определяется диффузией кислорода через оксидный слой. Предложена математическая модель процесса окисления в условиях линейного нагревания на основе аппроксимации ТГ-зависимостей. В соответствии с данными [11] процесс окисления наночастиц Al в воздухе при $t < t_{пл}$ лимитируется диффузией кислорода через оксидную оболочку, при этом образуются пустотелые частицы оксида. При $t > t_{пл}$ процесс окисления сопровождается одно-временной диффузией кислорода и алюминия, что приводит к увеличению скорости окисления. В работе [12] приведена расчетная модель окисления сферической наночастицы Al при 500 К на основе теории Кабреры–Мотта, согласно которой процесс окисления протекает под действием градиента потенциала в тонкой оксидной пленке. В соответствии с расчетами равновесная толщина оксидной оболочки на поверхности частиц радиуса 10 и 100 нм практически не различается и составляет ~0,8 нм. Экспериментальных данных в подтверждение предложенной модели не приведено.

Таким образом, влияние дисперсности порошков алюминия на закономерности их окисления в полной мере не изучено, роль оксидной оболочки частиц Al субмикронного размерного диапазона в процессе окисления окончательно не выяснена. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния физико-химических про-

цессов в оксидно-гидроксидной оболочке частиц Al на закономерности процесса окисления микронных, субмикронных и нанопорошков Al при нагревании в воздухе.

Материалы и методы исследования

В работе использованы порошки Al с размером частиц от микронного до субмикронного и наноразмерного (электровзрывные порошки – ЭП) диапазона. Образцы ЭП с контролируемым распределением частиц по диаметру были получены при помощи электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде аргона при напряжениях 18...30 кВ и при давлении газа 0,15...0,50 МПа. Формирование пассивирующей оксидной пленки на поверхности частиц ЭП проводили при низких P_{O_2} путем напуска воздуха в камеру накопителя установки ЭВП в течение 2–3 суток. Образцы ЭП были получены ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск).

Дисперсный состав, морфологию и структуру частиц порошков определяли при помощи методов динамического рассеяния света в среде этиленгликоля (Microsizer-201, Nanosizer ZS с He-Ne лазером, $\lambda=632,8$ нм), растровой (РЭМ, Quanta 200 3D) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ, JEOL JEM-3010). Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлуоресцентного (Quant'X) анализа. Фазовый состав и параметры структуры (среднечисловые/среднеобъемные размеры областей когерентного рассеяния $D_{окр}$, микроискажения $\Delta d/d$, среднеквадратичные статистические смещения u) определяли по данным рентгеноструктурного анализа (РСА, Shimadzu XRD 6000, $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Состав поверхностного слоя частиц порошков анализировали при помощи ИК-спектроскопии (FTIR Nicolet 5700) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, ESCA 310). Разделение исходных полидисперсных ЭП на фракции проводили при помощи седиментации в органических жидкостях с различной вязкостью (пропанол, ацетон).

Параметры процесса окисления порошков при нагревании в сухом воздухе определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600 (НАЦ ТПУ). Нагрев навесок ($m_0=3...10$ мг) порошков проводили до $t=1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 3...30 К/мин, а также в изотермических условиях. Объемную скорость потока воздуха через рабочую зону печи изменяли в интервале 50...200 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 К.

Результаты и их обсуждение

Образцы грубодисперсных и ЭП Al представляют собой полидисперсные системы. Частицы ми-

кронных промышленных порошков Al (АСД-1, 5...90 мкм; АСД-4, 8...15 мкм; АСД-6, 1...7 мкм) имеют эллипсоидную форму. ЭП состоят из сферических частиц диаметром $d=0,03...5$ мкм, образующих агрегаты размерами до 20 мкм. Среднечисловой диаметр частиц ЭП составляет 120 нм. Основной кристаллической фазой исследуемых образцов является металлический алюминий, с увеличением дисперсности образцов доля металла уменьшается в интервале $w(Al)=82...98$ мас. %.

В соответствии с данными РСА (табл. 1) определенной зависимости параметра решетки металла от размеров частиц исследованных образцов не установлено. Для частиц Al субмикронного и наноразмерного диапазона характерно повышение величин микроискажений по сравнению с грубодисперсными порошками в 2–3 раза. С уменьшением диаметра частиц Al происходит уменьшение степени искажения решетки: для частиц нанодисперсного диапазона характерно понижение статических смещений, а также уменьшение различий между среднечисловым и среднеобъемным $D_{окр}$. Уменьшение среднечисловых $D_{окр}$ для частиц микронной фракции по сравнению с субмикронными частицами согласуется с увеличением среднеквадратичных статических смещений u и свидетельствует о возрастании степени разупорядочения структуры за счет увеличения доли границ ОКР [14]. Основной примесью в исследованных порошках Al является Fe, содержание которого изменяется в пределах 0,1...0,3 мас. %.

Таблица 1. Параметры дисперсности и структуры порошков алюминия

Table 1. Parameters of particle size and structure of aluminum powders

Параметр Parameter	АСД-1 (5–90)	АСД-6 (1–7)	МП/EP (1–4)	СП/SP (0,05–1,1)	НП/NP (0,05–0,2)
	мкм/μm				
$d_{ср}$, мкм	45	3,5	3,0	0,15	0,08
a , Å	4,0480	4,0486	4,0495	4,0490	4,0490
Δa , %	0,03	0,02	0,002	0,01	0,01
$D_{окр}$, нм (числ./объемн.)	50/95	40/75	25/49	27/48	23/49
$\Delta d/d$, %	0,03	0,02	0,07	0,05	0,06
$u \cdot 10^2$, нм	3,7	2,1	2,6	2,0	2,3

Обозначения: МП, СП и НП – электровзрывные микронные, субмикронные и нанопорошки Al.

Symbols: MP, SP, NP – electroexplosive micron, submicron and nanopowders of Al.

Поверхность частиц всех исследованных образцов покрыта рентгеноаморфной оксидно-гидроксидной пленкой, толщина которой составляет в среднем 3...10 нм (рис. 1). В спектрах РФЭС образцов электровзрывных порошков проявляются максимумы, соответствующие металлическому Al и алюминию в степени окисления +3 (рис. 1), а также кислороду и углероду. Величины химического сдвига (энергии связи $Al2p3/2$ 72,8 эВ и $Al2p1/2$ 73,2 эВ, химический сдвиг для Al^{3+} 75,2 и

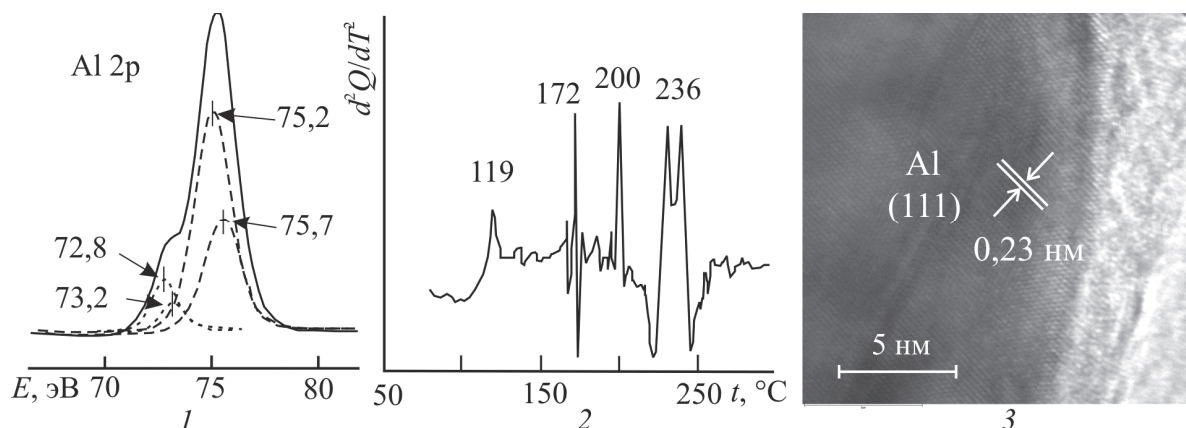


Рис. 1. Спектр РФЭС электровзрывного порошка Al (1); 2) зависимости второй производной теплового потока по температуре при линейном нагревании электровзрывного порошка Al в атмосфере Ar; 3) микрофотография поверхности субмикронной частицы Al

Fig. 1. X-ray photoelectron spectrum of Al electroexplosive powder (1); 2) dependences of the second derivative of thermal flow by the temperature at linear heating of Al electroexplosive powder in Ar atmosphere; 3) TEM-image of Al submicron particle surface

75,7 эВ) свидетельствуют о том, что поверхностный слой частиц Al включает гидроксиды Al (байерит, бемит). В соответствии с данными ИК-спектроскопии, полосы поглощения при 540...560, 665, 800...900 см^{-1} соответствуют октаэдрической и тетраэдрической координации Al, что свидетельствует о разупорядочении структуры оксидно-гидроксидной оболочки; полосы в интервале 420...437 см^{-1} характерны для связей Al-O в решетке низкотемпературных модификаций оксидов η - и γ - Al_2O_3 [15].

Из результатов ДТА, совмещенного с масс-спектрометрией, следует, что эндоэффекты, за-

фиксированные при линейном нагревании порошков Al с различной дисперсностью, соответствуют процессам десорбции слабо связанной воды (119 °C), удаления конституционной воды и разложения гидроксидов (172, 200, 236 °C) (рис. 1).

Данные термоанализа показали, что в условиях линейного нагревания приторост массы образцов с различной дисперсностью за счет окисления происходит в несколько стадий: низкотемпературная – ниже температуры плавления Al, характерна для СП Al; высокотемпературные – при $t > 700$ °C (рис. 2). Нагревание высокодисперсных образцов до ~400 °C сопровождается уменьшением массы до

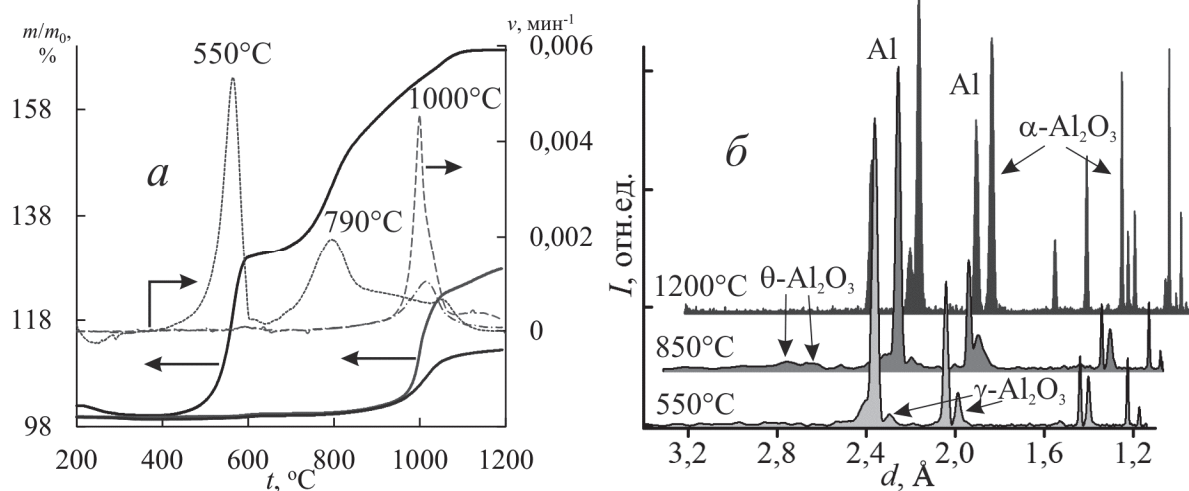


Рис. 2. ТГ- (m/m_0), ДТГ- (v) зависимости (а) процесса окисления образцов субмикронного (СП Al: $d_{\text{сп}} \approx 150$ нм) и микронных порошков Al (МП, $d_{\text{мп}} \approx 100$ и 4 мкм) в воздухе ($m_0 = 10$ мг; $v_t = 5$ К/мин; $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин); б) рентгенодифрактограммы образцов электровзрывного порошка Al, прокаленных в воздухе (1 ч) при различных температурах (обозначения приведены на рисунке)

Fig. 2. TG- (m/m_0), DTG- (v) dependences (a) of oxidation of submicron (SP Al: $d_{\text{сп}} \approx 150$ nm) and micron Al powder (MP, $d_{\text{мп}} \approx 100$ and 4 μm) samples in the air ($m_0 = 10$ mg; $v_t = 5$ K/min; $v_{\text{air}} = 100$ ml/min); б) X-ray diffraction patterns of Al electroexplosive powder samples heated in the air (1 h) at different temperatures

≈2 мас. % за счет удаления воды из оксидно-гидроксидной оболочки частиц (рис. 1, 2). Переход от грубодисперсных порошков АСД к СП и НП сопровождается понижением температуры начала окисления ($t_{но}$) на 700 градусов, существенным увеличением прироста массы $\Delta m_1/m_0$ и скорости процесса окисления (v) на низкотемпературной стадии (табл. 2). Для субмикронных порошков характерна зависимость скорости окисления от скорости возрастания температуры: при увеличении v_t от 3 до 10 К/мин происходит увеличение $v_{max,1}$ в ~20 раз вследствие существенного перегрева образца в условиях увеличения скорости тепловыделения по сравнению со скоростью теплоотвода, приводящее к тепловому самовозгоранию [13]. Для грубодисперсных образцов такой эффект не проявляется.

В интервале 450–600 °С окисление СП и НП Аl протекает интенсивно до высоких значений степени превращения $\alpha \approx 35-38\%$, зависимость которой от дисперсности образцов явно не выражена (табл. 2). Продуктом окисления СП на низкотемпературной стадии является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). При более высоких температурах параметры процесса окисления порошков Аl с различной дисперсностью близки (рис. 2). При этом окисление частиц АСД-1 характеризуется низкими величинами прироста массы ($\Delta m_1/m_0 \approx 0,2\%$) вплоть до 900 °С (рис. 2). Продуктом высокотемпературного окисления является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2).

Таблица 2. Параметры процесса окисления образцов Аl с различной дисперсностью при нагревании в воздухе ($m_0=10$ мг, $v_t=5$ К/мин, $v_{возд}=100$ мл/мин)

Table 2. Parameters of oxidation of Al powders with various particle sizes being heated in the air ($m_0=10$ mg, $v_t=5$ K/min, $v_{air}=100$ ml/min)

Образец (интервал распр., мкм) Sample (distribution interval, μm)	d_{cp} , мкм d_{av} , μm	$t_{но}$, °С t_{on} , °С	$t_{max,1}$, °С	$v_{max,1} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\Delta m_1/m_0$, %	
АСД-1 (5–90)	15	570	596	0,10	0,20	
АСД-4 (8–15)	8	560	597	0,36	0,7	
АСД-6 (1–7)	3	556	593	0,58	1,6	
ЭП (0,03–4)	EP	0,12	400	535	114,0	26,5
ЭП (0,03–4)		0,12	475	563	5,6	22
ЭП (1–4)		1,0	480	563	6,8	18,6
ЭП (0,03–1)		0,12	480	554	6,4	20,0
ЭП (0,03–0,8)		0,12	475	573	6,5	23,5
ЭП (0,03–0,2)		0,07	475	565	6,5	24,3

Из анализа результатов ДТА следует, что величины $t_{но}$ и t_{max} на низкотемпературной стадии (при $t < t_{на}$ Аl) образцов Аl в широком диапазоне дисперсности (от десятков микрон до нанометрового диапазона) в среднем составляют 470–580 и 550–600 °С, соответственно (табл. 2). Величины скорости процесса и пророста массы за счет окисления при переходе от микронных к субмикронным порошкам в относительно широком размерном диапазоне достигают предельных значений, составляющих $(5...7) \cdot 10^2$ мин⁻¹ и 20–27 %, соответственно.

Размерная зависимость параметров окисления порошков Аl в условиях линейного нагревания (5–10 К/мин) в воздухе проявляется следующим образом: максимальные значения скорости окисления и грубодисперсных образцов с $d > 10$ мкм ($v_{max} = 0,01-0,05$ мин⁻¹) достигаются при 1010–1050 °С, при этом прирост массы при уменьшении d_{cp} от ~100 до 15 мкм возрастает от 7,5 до 17,5 % (рис. 2). Переход к субмикронным порошкам с $d_{cp} < 1$ мкм сопровождается переходом процесса в область более низких температур с двумя максимумами скорости при 560–590 и ~800 °С ($v_{max} \approx 0,07$ и $0,02$ мин⁻¹), прирост массы образцов достигает 18–25 и 45 %, соответственно. По-видимому, принципиальные различия в скорости процесса и глубине его протекания для этих структурных и размерных состояний металла определяются закономерностями формирования оксида в этих условиях, который для грубодисперсных образцов проявляет защитную функцию и предотвращает их дальнейшее окисления до более высоких температур, а для наночастиц Аl защитная функция формирующегося при данных температурах оксидного слоя не проявляется.

Влияние поверхностного оксидно-гидроксидного слоя порошков Аl на окисление металла при нагревании определяется совокупностью процессов разложения гидроксидов при $t < 300$ °С, кристаллизации и полиморфных превращений оксида при более высоких температурах [15–18]. Кристаллизация и полиморфные переходы в оксидных слоях приводят к изменению их структуры, сплошности и обуславливают снижение защитной функции по отношению к окислению металла. Сопряженное протекание процессов разложения/кристаллизации в оксидно-гидроксидных слоях приводит к различиям термических характеристик субмикронных и нанопорошков Аl. Анализ данных ДТА для различных фракций электровзрывных порошков Аl показал, что переход от субмикронного к наноразмерному диапазону сопровождается понижением температуры начала интенсивного окисления, возрастанию величины прироста массы на низкотемпературной стадии и увеличению теплового эффекта процесса (в ~2 раза) (рис. 3).

В связи с тем, что при близких значениях толщины оксидных слоев доля металлической составляющей в НП Аl меньше на 20–30 %, чем в СП, а доля адсорбированной и связанной воды в составе поверхностных слоев больше на 1–2 мас. %, разложение гидроксидов и последующая кристаллизация оксида протекают более интенсивно и приводят к большей степени деструкции оксидной оболочки частиц, являющейся одной из причин возрастания скорости окисления субмикронных порошков Аl. Для микронных порошков АСД-1, АСД-4 и АСД-6 доля связанной воды в составе оксидно-гидроксидных оболочек частиц Аl существенно меньше, в связи с чем эффекты разложения/кристаллизации в интервале температур $t < 550$ °С проявляются в меньшей степени (рис. 3).

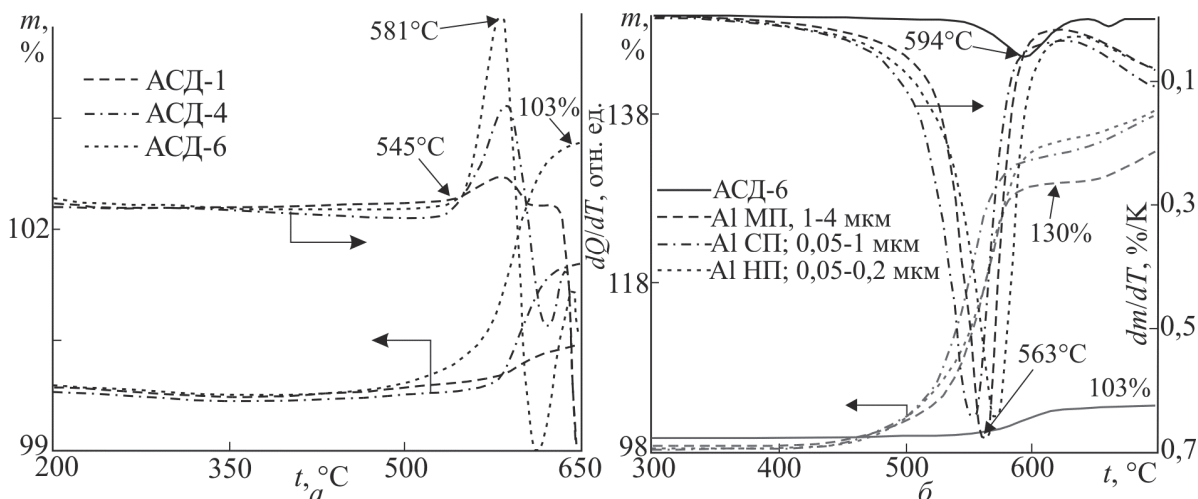


Рис. 3. ТГ-, ДТА- (а, б) и ДТГ- (б) зависимости процесса окисления порошков Al с различной дисперсностью в воздухе в условиях линейного нагрева (обозначения приведены на рис.; $m_0=10$ мг; $v_t=10$ (а) и 5 (б) К/мин; $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Fig. 3. TG-, DTA- (a, б) and DTG- dependences of oxidation of Al powders with different particle size in the air under linear heating ($m_0=10$ mg; $v_t=10$ (a) and 5 (б) K/min; $v_{\text{air}}=100$ ml/min)

При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация оксида, сопровождающаяся локальной потерей сплошности оксидной пленки, это определяет температурный интервал начала окисления $t=480-540$ °С (рис. 2, 3). Максимальная скорость процесса окисления субмикронных частиц Al достигается при 560–590 °С; этот температурный интервал практически не зависит от дисперсности порошков при $d < 5$ мкм (рис. 3). Близкие значения скорости процесса, не зависящие от размерного фактора при $d < 1$ мкм, свидетельствуют о нивелировании размерной зависимости реакционной способности СП и НП Al по отношению к окислению в данном размерном диапазоне.

При $t > t_{\text{нп}}$ в условиях линейного нагрева скорость процесса окисления частиц Al определяется полиморфными превращениями оксида, которые также сопровождаются потерей сплошности оксидных пленок при протекании структурных изменений и приводят к ускорению окисления металла (рис. 2). Из совокупности данных ДТА и РФА следует, что максимумы скорости окисления нагреваются при $t \approx 800$ °С соответствуют фазовому переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, при $t \approx 1000$ °С – образованию высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Аналогично при температурах, намного превышающих температуру плавления металла, высокодисперсные порошки Al взаимодействуют с газообразными реагентами (кислородом, азотом) более интенсивно, хотя при этих условиях окислению подвергается жидкий металл и структурные факторы не оказывают влияния на протекание процесса [13, 18].

В изотермических условиях влияние размерного фактора на процесс окисления субмикронных и нанопорошков Al проявляется в изменении вида кинетических зависимостей степени превращения от времени $\alpha=f(t)$ и существенным возрастанием

степени превращения в сходных температурных интервалах (рис. 4). Переход от параболической зависимости $\alpha^2=f(t)$, характерной для ASD-6 (рис. 4), к линейной $\alpha=f(t)$ для СП и НП Al свидетельствует о том, что образующийся в ходе окисления субмикронных и наночастиц Al оксидный слой не обладает высоким диффузионным сопротивлением, в данном интервале α процесс протекает преимущественно в кинетическом режиме [13, 19].

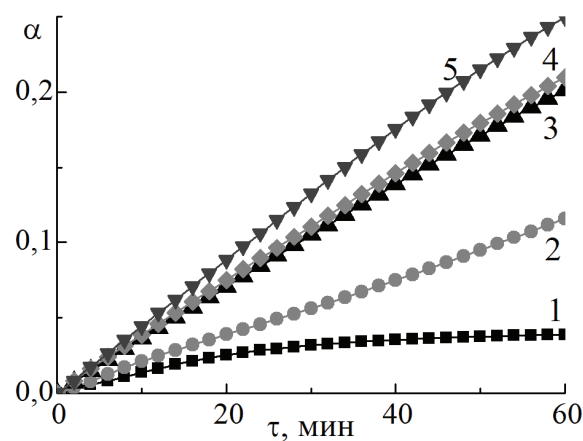


Рис. 4. Зависимости $\alpha=f(\tau)$ при окислении порошков Al с различной дисперсностью: 1) ASD-6, 550 °С; 2–5) ЭП Al, 500 °С: 2) $d=1-4$ мкм; 3) $d=0,05-0,9$ мкм; 4) $d=0,05-1,1$ мкм; 5) $d=0,05-0,2$ мкм

Fig. 4. Dependences of $\alpha=f(\tau)$ at oxidation of Al powders with different particle size: 1) ASD-6, 550 °C; 2–5) EP Al, 500 °C; d: 2) 1–4; 3) 0,05–0,9; 4) 0,05–1,1; 5) 0,05–0,2 μm

Анализ результатов ПЭМ исследования структуры промежуточных продуктов окисления показал, что протекание процесса окисления, соответствующего линейным участкам $\alpha=f(t)$ (рис. 4), обусловлено локальным отслаиванием и разрывом оксидной пленки, вследствие которого на незащи-

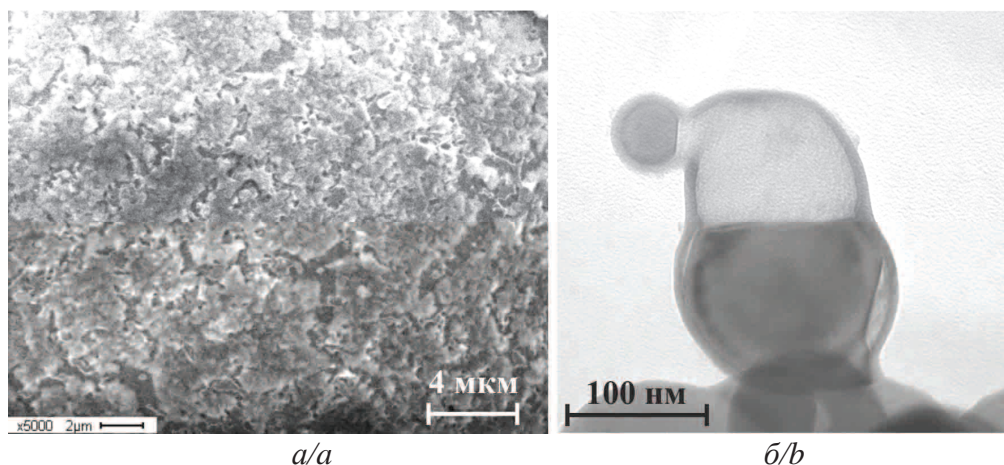


Рис. 5. Морфология оксидного слоя на поверхности частиц Al микронного (АСД-1) и наноразмерного (электровзрывной порошок) диапазона, прокаленных (1 ч) в воздухе при а) 630 и б) 450 °С

Fig. 5. Morphology of oxide layer on Al particle surface of micron (ASD-1) and nanosize (electroexplosive powder) range heated (1 h) in the air at a) 630; b) 450 °С

ценных участках поверхности металла протекает реакция Al с кислородом. В случае грубодисперсных порошков взаимодействие приводит к восстановлению сплошного защитного слоя, что позволяет объяснить наличие участка замедления процесса окисления на кинетических кривых при $\alpha > 0,002-0,003$ (рис. 4, 5). При этом вид зависимости $\alpha=f(\tau)$ после выхода на насыщение соответствует промежуточному между параболической и кубической типу зависимости. Это свидетельствует о формировании оксидной пленки с высоким диффузионным сопротивлением, предотвращающей дальнейшее окисление Al вплоть до $t \approx 800$ °С (рис. 5).

На основе совокупности результатов ДТА и ПЭМ установлено, что причинами различия в закономерностях низкотемпературного окисления порошков Al с различной дисперсностью являются особенности процессов формирования зародышей и развития реакционного фронта. Для субмикронных и наночастиц Al формирование зародышей оксида носит локальный характер, их рост протекает независимо друг от друга и не приводит к образова-

нию сплошного защитного слоя, а скорость процесса не связана с суммарной площадью межфазной поверхности металл/газ: при высокой степени локализации реакции на поверхности частиц формируется неплотный слой конденсированного продукта (рис. 5, 6).

В связи с тем, что размеры наночастиц Al и зародышей фазы оксида сопоставимы (рис. 6), суммарное число растущих зародышей на поверхности частиц Al при увеличении дисперсности образцов СП Al выходит на предел, что позволяет объяснить сходство кинетических параметров окисления для относительно широкого размерного диапазона частиц Al (рис. 3, 4; табл. 2). Независимый характер роста зародышей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при окислении СП и НП Al приводит к формированию неплотного оксидного слоя (рис. 6). По этим причинам процесс окисления не лимитируется массопереносом через оксидные слои, а определяется скоростью химической реакции на границе раздела металл/газ [13, 19].

Таким образом, отличие механизма процесса окисления грубодисперсных и субмикронных порошков Al проявляется в совокупном влиянии раз-

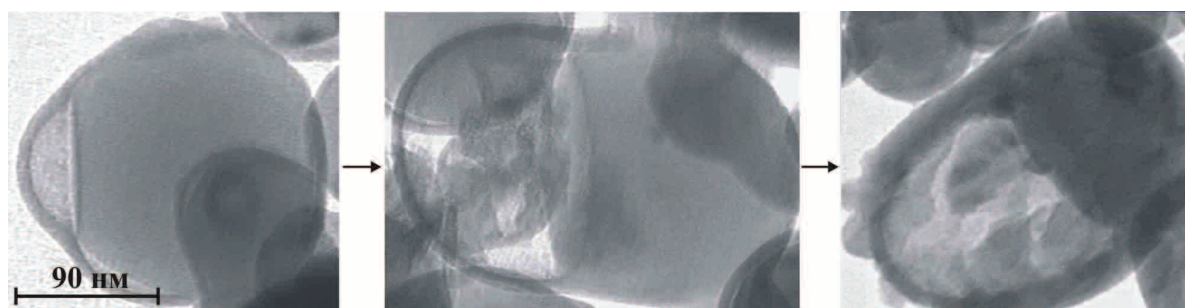


Рис. 6. Последовательность развития реакционной поверхности и роста зародышей фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе окисления наночастиц Al в воздухе при 450 °С

Fig. 6. Sequence of reaction surface development and growth of nuclei of phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ during Al nanoparticle oxidation in the air at 450 °С

мерного и структурного факторов: неравномерное развитие фронта окисления приводит к локальному образованию оксида (а не увеличению толщины оксидной оболочки), изменению формы частицы с последующим отслаиванием и разрывом оболочки (рис. 5, 6). Этот эффект проявляется для частиц Al в относительно широком размерном диапазоне, что обуславливает близкие значения кинетических параметров для высокодисперсных порошков с различным интервалом распределения частиц.

Выводы

1. Температурный интервал начала низкотемпературного окисления (480–540 °С) и температуры максимума скорости окисления (550–590 °С) субмикронных и нанопорошков Al в воздухе не зависят от вида распределения частиц по диаметру, а определяются совокупностью процессов термического разложения гидроксидов в составе оксидно-гидроксидной оболочки частиц Al и кристаллизации поверхностного ок-

сида, в результате которых происходит локальная потеря сплошности оксидной пленки.

2. Максимумы скорости высокотемпературного окисления порошков Al при ≈ 800 и $1000\text{--}1050$ °С обусловлены изменением структуры оксидного слоя за счет фазовых переходов оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературные модификации θ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Установлен эффект неравномерного роста оксидного слоя при окислении субмикронных и нанопорошков Al при $t > 400$ °С, который приводит к разрыву оксидной оболочки, возрастанию скорости окисления и переходу процесса из диффузионного в кинетический режим. Формирование зародышей фазы оксида носит локальный и независимый характер, их рост приводит к образованию неплотного слоя. При этом реакционный фронт окисления развивается локально, скорость процесса не связана с суммарной площадью межфазной поверхности металл/газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications / Eds. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 621 p.
2. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
3. Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, И.Н. Латош и др. // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 68–71.
4. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 155 с.
5. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale / N. Eisenreich, H. Fietzek, M. del Mar Juez-Lorenzo, et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2004. – V. 29. – № 3. – P. 137–145.
6. Mechanochemically activated nano-aluminium: Oxidation behaviour / A. Pivkina, A. Streletskii, I. Kolbanov, et al. // J. Mat. Sci. – 2004. – V. 39. – № 16–17. – P. 5451–5453.
7. Kwon Y.-S., Gromov A.A., Strokova J.I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – № 12. – P. 5558–5564.
8. Oxidation and melting of aluminum nanopowders / M.A. Trunov, S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – № 26. – P. 13094–13099.
9. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles / A. Rai, D. Lee, K. Park, M. Zachariah // J. Phys. Chem. B. – V. 108. – № 39. – P. 14793–14795.
10. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия / В.Г. Шевченко, М.А. Булатов, В.И. Кононенко и др. // Порошковая металлургия. – 1988. – № 2. – С. 1–5.
11. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation / A. Rai, K. Park, L. Zhou, M. Zachariah // Combustion Theory and Modeling. – 2006. – V. 10. – № 5. – P. 843–859.
12. Ermoline A., Dreizin E. Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V. 505. – № 1/3. – P. 47–50.
13. The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air / A.V. Korshunov, A.P. Il'in, N.I. Radishevskaya, T.P. Morozova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 84. – № 9. – P. 1576–1584.
14. Коршунов А.В. Размерная зависимость параметров структуры частиц электровзрывных порошков металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 16–22.
15. Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксидов алюминия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 427–432.
16. Sato T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides // J. Therm. Anal. – 1987. – V. 32. – № 1. – P. 61–70.
17. Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия / А.С. Иванова, Г.С. Литвак, Г.Н. Крюкова и др. // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 137–141.
18. Korshunov A.V. Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 85. – № 7. – P. 1202–1210.
19. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 28–36.

Поступила 11.07.2014 г.

UDC 546.62:544.778.4:542.943:543.573

INFLUENCE OF CHEMICAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN OXIDE-HYDROXIDE SHELL OF ALUMINUM PARTICLES OF DIFFERENT SIZES ON THEIR OXIDATION WHEN HEATING THEM IN THE AIR

Andrey V. Korshunov,

Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: korshunov@tpu.ru

Relevance of researching the rules of Al submicron and nanopowders oxidation is determined by the prospects of the powders use as additives in solid fuels and in pyrotechnic compositions, as reagents in preparation of intermetallic compounds and composites.

The aim of the research is to determine the influence of physicochemical processes in oxide-hydroxide shell of Al particles on mechanism of oxidation of Al micron, submicron and nanopowders when heated in air.

The methods used in the research: differential thermal analysis (SDT Q 600), dynamic light scattering (Microsizer-201, Nanosizer ZS), scanning (Quanta 200 3D) and transmission electron microscopy (JEOL JEM-3010), atomic-emission spectroscopy (iCAP 6300 Duo), X-ray fluorescence analysis (Quant'X), X-ray diffraction (Shimadzu XRD 6000), infrared spectroscopy (FTIR Nicolet 5700), X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA 310).

The results: The paper demonstrates the determining influence of phase and chemical transformations in superficial oxide shells of Al particles of micron and submicron sizes (decomposition of Al hydroxides, crystallization of amorphous oxide, phase transformations) on temperature intervals and rate of Al powders oxidation. The influence of phase transformations of Al oxide on low and high temperature oxidation when linearly heated in air is studied. The author has determined the details of reaction surface development and oxide nuclei formation and growth during Al oxidation which consist in strong oxidation localization on the surface of Al submicron or nanoparticles and by independent formation and growth of the oxide nuclei. The leveling of the size effect on Al particles oxidation kinetics was proved when Al particle size decreased from micron to submicron range.

Key words:

Aluminum micron, submicron and nanopowders; superficial oxide shells; differential thermal analysis; kinetics of oxidation; formation and growth of the oxide nuclei.

REFERENCES

1. *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. Eds. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, and G. Dowson. Amsterdam, Elsevier, 2009. 621 p.
2. Ilyin A.P., Gromov A.A. *Goreniye alyuminiya i bora v sverkhnikom sostoyanii* [Combustion of ultrafine aluminum and boron powders]. Tomsk, Tom. State University press, 2002. 154 p.
3. Shevchenko V.G., Kononenko V.I., Latosh I.N. Vliyaniye razmernogo faktora i legirovaniya na protsess okisleniya alyuminievyykh poroshkov [Influence of size and alloying on oxidation of aluminum powders]. *Fizika goreniya i vzryva*, 1994, vol. 30, no. 5, pp. 68–71.
4. Proskurovskaya L.T. Fiziko-khimicheskiye svoystva elektrovzryvnykh ultradispersnykh poroshkov aluminia. Dis. Kand. Nauk [Physico-chemical properties of electroexplosive aluminum powders. Cand. Diss.]. Tomsk, TGU Press, 1988. 155 p.
5. Eisenreich N., Fietzek H., del Mar Juez-Lorenzo M. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, vol. 29, no. 3, pp. 137–145.
6. Pivkina A., Streletskii A., Kolbanov I. Mechanochemically activated nano-aluminium: Oxidation behavior. *J. Mat. Sci.*, 2004, vol. 39, no. 16–17, pp. 5451–5453.
7. Kwon Y.-S., Gromov A.A., Strokova J.I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 253, no. 12, pp. 5558–5564.
8. Trunov M.A., Umbrajkar S.M., Schoenitz M. Oxidation and melting of aluminum nanopowders. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 26, pp. 13094–13099.
9. Rai A., Lee D., Park K., Zachariah M. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 39, pp. 14793–14795.
10. Shevchenko V.G., Bulatov M.A., Kononenko V.I. Vliyaniye svoystv poverkhnostnogo sloya oksida na okisleniye poroshkov aluminia [Influence of properties of superficial oxide layer on oxidation of aluminum powders]. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1988, no. 2, pp. 1–5.
11. Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation. *Combustion Theory and Modeling*, 2006, vol. 10, no. 5, pp. 843–859.
12. Ermoline A., Dreizin E. Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, vol. 505, no. 1/3, pp. 47–50.
13. Korshunov A.V., Il'in A.P., Radishevskaya N.I., Morozova T.P. The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 9, pp. 1576–1584.
14. Korshunov A.V. Razmernaya zavisimost parametrov struktury chastits elektrovzryvnykh poroshkov metallov [Influence of particles size on the structure of electroexplosive metal powders]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 16–22.
15. Volkova G.I., Ivanov V.G., Kukharenko O.A. Vliyaniye usloviy sinteza na strukturu i svoystva ultradispersnykh oksidiroksidov aluminia [Influence of synthesis conditions on structure and properties of ultrafine aluminum (hydr) oxides]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2005, vol. 13, no. 3, pp. 427–432.
16. Sato T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides. *J. Therm. Anal.*, 1987, vol. 32, no. 1, pp. 61–70.
17. Ivanova A.S., Litvak G.S., Kryukova G.N. Realnaya struktura metastabilnykh form oksida aluminia [Real structure of metastable forms of aluminum oxide]. *Kinetika i kataliz*, 2000, vol. 41, no. 1, pp. 137–141.
18. Korshunov A.V. Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 7, pp. 1202–1210.
19. Korshunov A.V. Razmernye i strukturnye efekty pri okislenii chastits metallov [Size and structure effects in oxidation of metal particles]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 28–36.

Received: 11 July 2014.