

УДК 546.62:546.72:546.74:66.094.3–926–217:542.943:543.573

РАЗМЕРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

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

С использованием дифференциально-термического анализа исследованы закономерности окисления порошков Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с различной дисперсностью при нагревании в воздухе. Показано, что при переходе от микронного к субмикронному и нанодисперсному размерному диапазону закономерности процесса окисления металлических частиц в большей степени определяются величиной кривизны поверхности раздела металл/оксид и характеристиками оксида (состав, структура, морфология, термическая устойчивость). На основе совокупности результатов дискриминации формально-кинетических моделей и электронно-микроскопических данных установлено, что возрастание величины отношения молярных объемов оксида и металла приводит к снижению влияния диффузионных ограничений на скорость окисления и к нивелированию размерной зависимости кинетических констант процесса для частиц субмикронного и нанодисперсного диапазона. Оценены температурные интервалы, в которых процесс окисления высокодисперсных образцов может рассматриваться в квазиизотермическом приближении, показано влияние скорости нагревания на особенности протекания процесса. По результатам моделирования кинетических зависимостей с учетом вида функции распределения частиц по диаметру показана возможность определения размерного диапазона частиц, подвергающихся полному окислению при определенной температуре.

Ключевые слова:

Неблагородные металлы; частицы; микронный, субмикронный и наноразмерный диапазоны; термогравиметрия; окисление; влияние размеров частиц на кинетику и механизм процесса окисления.

Key words:

Base metals; micron, submicron and nanosized particles; thermogravimetry; oxidation in air; size dependence of oxidation kinetics and mechanism.

Введение

Уменьшение размеров частиц металлов от микронного до субмикронного и наноразмерного диапазона приводит к изменению их электрофизических, магнитных, оптических, физико-химических характеристик. Проявление размерной зависимости свойств малых металлических частиц позволяет на их основе создавать новые материалы для энергетики, микро- и нанoeлектроники, медицины. Наночастицы металлов имеют повышенную (по сравнению с массивным состоянием) реакционную способность, в связи с чем становится актуальной проблема прогнозирования стабильности структуры и свойств наноматериалов, их устойчивости к процессам окисления, коррозии и др. Исследования в этом направлении находятся на этапе накопления экспериментальных данных, поэтому установление влияния размерных и структурных факторов на закономерности протекания процессов окисления металлов представляет несомненный фундаментальный и прикладной интерес.

Литературные данные по исследованию влияния размеров частиц металлов на закономерности их взаимодействия с кислородом немногочисленны и зачастую противоречивы [1–15]. Больше число работ посвящено изучению кинетики и механизма окисления нанопорошков Al в связи с перспективой их использования в составе высокоэнергетических топлив [1–7]. Вместе с тем, данные различных авторов о макрокинетическом режиме протекания процесса при температурах $t < t_{\text{пл}}$ Al не согласуются между собой; ряд математических моделей процесса окисления наночастиц Al недостаточно обоснованы экспериментально. В ряде работ

по изучению кинетики окисления нанопорошков Ni [8–12] и Fe [13] использованы неизотермические методы, в связи с чем полученные значения E_a зависят не только от размера частиц, но и от степени превращения и температуры. При изучении процесса окисления наночастиц металлов в составе стабилизирующих матриц [14, 15] проявляется неопределенность при оценке вклада адсорбционных и диффузионных факторов, локального разогревания частиц, диффузии кислорода из матриц с широким интервалом нестехиометрии состава в поверхностные слои металлических частиц. Важным условием установления размерной зависимости кинетических констант является использование образцов с узким интервалом распределения частиц по размерам.

Следует отметить ряд особенностей механизма взаимодействия благородных металлов с кислородом. Стадия отвода продуктов реакции отсутствует, что зачастую определяет протекание процесса в диффузионной области. Стадии хемосорбции и атомизации кислорода при относительно высоких парциальных давлениях P_{O_2} , как правило, не являются лимитирующими вследствие отсутствия выраженной зависимости скорости процесса окисления от P_{O_2} [16]. По сравнению с адсорбцией стадии формирования и роста новой конденсированной фазы (зародышеобразование) продукта реакции в реакционной зоне или диффузии в оксидной пленке, играющей роль барьера между реагентами металл/газ, протекают с меньшими на несколько порядков скоростями. Кроме того, оценки констант равновесия адсорбции–десорбции в системе металл/кислород неоднозначны: десорбция кислорода с чистой поверхности металла не происходит

даже при температурах жидкого азота и P_{O_2} порядка 10^{-3} Па вследствие образования фазы оксида, последующее равновесие устанавливается уже в системе металл/оксид/кислород. С другой стороны, в зависимости от диффузионных характеристик поверхностного оксида величина P_{O_2} влияет на скорость процесса окисления только в области низких P_{O_2} (для Cu при ~ 100 Па является функцией $\sim P_{O_2}^{1/7}$, для Ni $\sim P_{O_2}^{1/6}$) [16]. В зависимости от толщины оксидного слоя лимитирующей стадией процесса окисления может являться миграция катионов металла в электростатическом поле двойного электрического слоя (модель Кабреры–Мотта для слоев толщиной менее ~ 5 нм [7, 8]) или термически индуцированная диффузия ионов и вакансий в твердой фазе при установлении градиента концентраций в системе металл/оксид/газ (теория Вагнера) [16]. В связи с этим величины E_a диффузионно-контролируемых процессов окисления могут существенно отклоняться от условной границы ~ 40 кДж/моль, принятой в кинетике гомогенных реакций. Кроме перечисленных факторов механизм процесса в большой степени зависит от фазового состава, морфологии, дефектности структуры поверхностного оксида, его термической устойчивости.

Анализ совокупности приведенных данных позволяет ограничить условия корректного определения вклада размерного и структурного факторов на закономерности протекания процесса окисления частиц металлов: 1) исследование процесса в отсутствие стабилизирующих матриц; 2) использование образцов частиц с предварительно сформированным при низких P_{O_2} тонким оксидным слоем, предотвращающим неконтролируемое разогревание и спекание частиц в начальный период взаимодействия; 3) проведение процесса окисления при относительно высоких P_{O_2} (атмосфера воздуха).

В связи с этой целью настоящей работы являлось установление влияния размеров и структуры частиц порошков благородных металлов на закономерности их окисления при нагревании в воздухе.

Материалы и методы исследования

В работе использованы порошки металлов Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с размером частиц от микронного до субмикронного и наноразмерного (электровзрывные порошки – ЭП) диапазона. Образцы ЭП с контролируемым распределением частиц по размерам были получены при помощи электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде аргона при напряжениях 14...30 кВ и при давлении газа 0,15...0,50 МПа. Формирование 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. Исследованные ЭП были получены с использованием оборудования ряда лабораторий Института физики высоких технологий (НИИ высоких напряжений) Томского политехнического университета и 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 (ПЭМВР, 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 статические смещения u) определяли по данным рентгеноструктурного анализа (РСА, Shimadzu XRD 6000, $Cu_{K\alpha}$ -излучение). 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 дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600 (Научно-аналитический центр ТПУ). Нагрев навесок ($m_0=3...8$ 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

Исследованные образцы грубодисперсных и ЭП металлов Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W представляют собой полидисперсные системы. Частицы микронных промышленных порошков Al (АСД-1, 5...90 мкм; АСД-4, 8...15 мкм; АСД-6, 1...7 мкм), Fe (ПЖВ, 40...100 мкм), Ni (ПНЭ, 8...30 мкм) имеют эллипсоидную форму, частицы Cu (ПМС, 30...80 мкм) – дендритную, частицы Mo (ПМ 99,9; 3...5 мкм) и W (ПВ2, 3...6 мкм) – равноосную. ЭП состоят из сферических частиц диаметром $d=0,03...5$ мкм, образующих агрегаты размерами до 20 мкм. Усредненные характеристики поверхностного оксидного слоя и структуры металлического ядра частиц ЭП в соответствии с данными ПЭМ и РСА приведены в табл. 1.

Анализ параметров структуры металлического ядра частиц ЭП показал, что параметр решетки практически не зависит от диаметра частиц и близок к стандартной величине для частиц наноразмерной и микронной фракций ЭП. Основной особенностью структуры частиц ЭП, по сравнению с грубодисперсными порошками, являются повышенные значения среднеквадратичных статических смещений (табл. 1). Наиболее окисленными среди изученных образцов являются ЭП Cu, тол-

Таблица 1. Характеристики поверхностного оксидного слоя и параметры структуры металлического ядра частиц электровзрывных порошков металлов

ЭП	Толщина оксидного слоя, нм	Состав внутренней/внешней части оксидного слоя	$D_{окр}$, нм (числ./объёмн.)	$\Delta d/d$, %	$u \cdot 10^2$, нм
Al	3,5	γ -, η - Al_2O_3/α - $Al(OH)_3$	25/48	0,08	2,5
Fe	7,0	$FeO/Fe_3O_4, Fe_2O_3$	23/39	0,08	2,9
Ni	4,0	NiO (кубич.)	20/42	0,07	2,7
Cu	15,0	Cu_2O	34/45	0,09	4,0
Mo	6,5	κ - Mo_7O_{47}/ξ - Mo_9O_{26}, α - MoO_3	30/75	0,05	0,9

щина поверхностного оксидного слоя свежеполученных образцов превышает таковую для порошков других металлов.

Оценку влияния размерных и структурных факторов на закономерности процесса окисления порошков металлов проводили на основе совокупности кинетических и структурных данных. Обработку результатов исследования кинетики процесса проводили с использованием формально-кинетических моделей зависимости степени превращения от времени $\alpha=f(\tau)$, учитывающих различную природу лимитирующей стадии процесса окисления (табл. 2).

Таблица 2. Формально-кинетические модели процесса окисления металлов [16, 17]

№	Уравнение	Лимитирующая стадия
<i>Диффузионный режим</i>		
1	$\alpha^2=k_{пар}\tau$	Диффузия ионов (вакансий) через сплошной оксидный слой (модели 1) Вагнера, 2) Яндера)
2	$1-(1-\alpha)^{3/2}=k_{пар}\tau$	
3	$\alpha^2=k_{губ}\tau$	Диффузия ионов (вакансий) через многофазный оксидный слой; процесс окисления может сопровождаться рекристаллизацией оксида, растворением кислорода в металле
4	$\alpha=f(\ln \tau),$ $1/\alpha=f(\ln \tau)$	Миграция катионов металла через тонкий (2...5 нм) оксидный слой («слои побегалости») в электростатическом поле двойного электрического слоя (модель Кабреры-Мотта)
<i>Кинетический режим</i>		
5	$3(1-(1-\alpha)^{1/2})=k_{лин}\tau$	Химическая реакция на поверхности раздела металл/газ (геометрическая модель сокращающегося объёма)
6	$\alpha=1-\exp(-k_{лин}\tau)$	Химическая реакция на поверхности раздела металл/газ (реакция псевдо-первого порядка)
<i>Зародышеобразование</i>		
7	$\alpha=1-\exp(-k\tau^n),$ $k_{зар}=nk^{1/n}$	Одностадийное образование и независимый рост зародышей (уравнение Авраами-Ерофеева)
8	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]=k_{зар}\tau$	Разветвленный цепной механизм зародышеобразования (уравнение Праута-Томпкинса)
9	$d\alpha/d\tau=k_{зар}\tau^n$	Формирование зародышей в несколько стадий

Из результатов анализа влияния размеров частиц металлов на кинетические параметры процесса окисления следует, что исследованные образцы

порошков можно условно разделить на несколько групп: 1) Ni – при переходе от микронных ($d_{cp} \approx 30$ мкм) к нанопорошкам (НП) ($d_{cp} \approx 50$ нм) вид функции $\alpha=f(\tau)$ в широком интервале $\alpha \leq 0,45$ практически не зависит от дисперсности образцов; максимальная скорость прироста массы v_{max} увеличивается в 2,5...2,7 раза; 2) Cu, Fe – уменьшение размера частиц от микронного (50...70 мкм) до наноразмерного диапазона (30...120 нм) приводит к изменению вида функции $\alpha=f(\tau)$ в интервале $0,05 < \alpha < 0,3$ и сопровождается возрастанием v_{max} в 5...7 раз; 3) Al – уменьшение размера частиц от микронного (3...5 мкм) до наноразмерного диапазона (30...120 нм) приводит к изменению вида функции $\alpha=f(\tau)$ при $\alpha < 0,4$, возрастанию v_{max} более чем на порядок; температура максимальной скорости процесса t_{max} понижается более чем на 400 градусов; 4) Mo, W – при уменьшении размера частиц от микронного (3...5 мкм) до наноразмерного диапазона (50...120 нм) вид зависимости $\alpha=f(\tau)$ существенно не изменяется, значение v_{max} в среднем уменьшается в 1,5...1,7 раза. Рассмотрим более детально закономерности процесса окисления в соответствии с приведенной систематизацией.

Никель. Из анализа данных ТГ в условиях линейного нагрева следует, что при уменьшении размеров частиц Ni от $d_{cp} \approx 30$ мкм до 50 нм происходит уменьшение температуры начала окисления $t_{н.о}$ от 500 до 280 °С, температуры максимума скорости t_{max} от 810 до 395 °С и возрастанию величины v_{max} от $4,7 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Полное окисление грубодисперсного образца в этих условиях достигается при ~1200 °С, нанодисперсного с $d_{cp} \approx 50$ нм – при ~800 °С. В изотермических условиях в области температур $t \geq 500$ °С окисление микронного порошка ПНЭ протекает в соответствии с параболической зависимостью $\alpha=f(\tau)$, ур. (1) (табл. 1), что свидетельствует о диффузионном режиме взаимодействия.

В отличие от грубодисперсного образца окисление НП Ni протекает при более низких температурах (рис. 1), в интервале 300...400 °С процесс описывается ур. (1) (рис. 1) вплоть до достижения $\alpha \approx 0,45$, при более высоких α зависимость $\alpha=f(\tau)$ описывается ур. (3). Повышение температуры изотермической выдержки НП Ni приводит к зависимости v_{max} и α_{max} от скорости нагревания: внесение НП в предварительно разогретую печь термоанализатора сопровождается скачкообразным возрастанием α (рис. 1). Анализ результатов, получен-

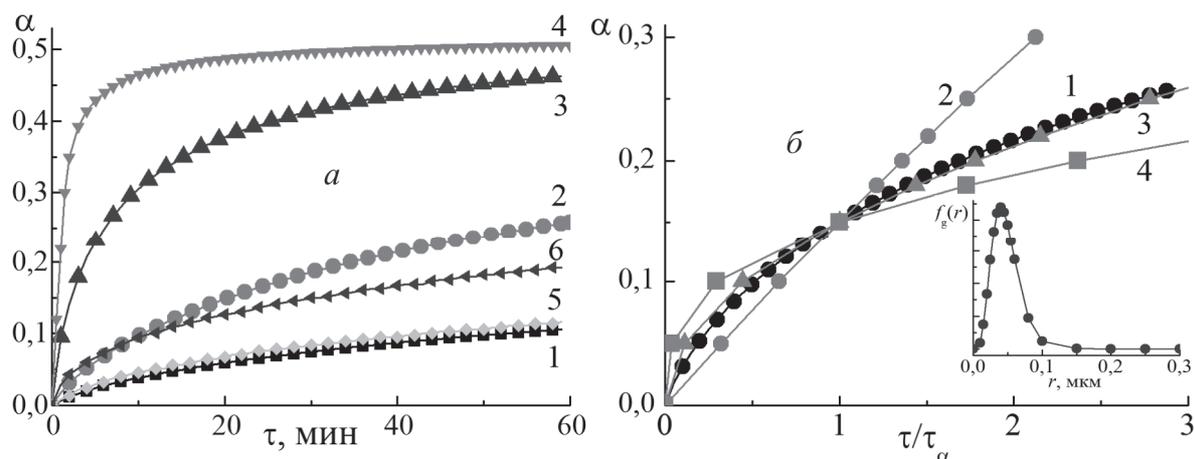


Рис. 1. (а) Зависимости степени превращения от времени при окислении в воздухе электровзрывного порошка Ni (1–4) и грубодисперсного образца ПНЭ (5, 6) и (б) результаты аппроксимации экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$ для ЭП Ni (при 330 °С): а) при температурах 1) 300, 2) 330, 3) 370, 4) 400, 5) 550, 6) 600 °С; б) 1) эксперимент; 2) ур. (5); 3) ур. (1); 4) ур. (3) (табл. 2); на врезке – вид функции распределения образца ЭП Ni

ных в изотермических условиях показал, что соотношение субмикронной и нанодисперсной фракций в исследованных высокодисперсных образцах порошков Ni не оказывает существенного влияния на кинетические параметры процесса окисления при $t < 400$ °С.

Из результатов аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$ с использованием моделей (табл. 2) следует, что в начальный период процесс протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме (линейно-параболическая зависимость $\alpha=f(\tau)$ при низких $\alpha \approx 0,05 \dots 0,08$). При этом происходит увеличение толщины защитного оксидного слоя, в результате формирования которого процесс при $\alpha \geq 0,1$ протекает в диффузионном режиме и соответствует модели Вагнера, ур. (1), независимо от дисперсного состава образцов. С учетом установления диффузионного режима окисления ЭП Ni с образованием оксида NiO, обладающего *p*-типом проводимости, лимитирующей стадией механизма реакции окисления металла может являться объемная (энергия активации $E_a = 150 \dots 254$ кДж/моль) или зернограничная ($E_a = 80 \dots 100$ кДж/моль) диффузия катионов в направлении поверхности раздела фаз оксид/газ (катионных вакансий – в обратном направлении) [16].

Сопоставление экспериментальных величин E_a для ПНЭ и НП (100 и 118 кДж/моль, соответственно) позволяет полагать, что для исследованных образцов большее влияние на скорость диффузии оказывает зернограничная диффузия катионов. Образование продукта реакции NiO с узкой областью гомогенности, низкая величина отношения молярных объемов $V_M(\text{NiO})/V_M(\text{Ni}) = 1,52$ и близкие скорости диффузии катионов и вакансий в оксидном слое способствуют формированию сплошной защитной оболочки на поверхности частиц (рис. 2). Скачкообразный характер окисления высокодисперсных образцов Ni при быстром на-

гревании их до ~ 400 °С и выше (рис. 1) можно объяснить уменьшением роли диффузионного торможения вследствие недостаточной толщины защитного оксидного слоя, однородность которого по структуре при большой величине кривизны поверхности субмикронных и наночастиц Ni достигается только в условиях медленного окисления при более низких температурах.

Медь. Характерной особенностью окисления субмикронных и нанодисперсных образцов Cu в условиях линейного нагрева является увеличение массы навесок в две стадии с максимумами скорости в области ~ 200 и 320 °С, что связано с последовательным образованием оксидов Cu_2O и CuO. Величина $v_{\text{max},1}$ при переходе от грубодисперсного образца (1) к субмикронному (5) (табл. 3) возрастает в 4...6 раз, величина $\Delta m/m_0$ за счет окисления в интервале $150 \dots 200$ °С составляет 8...9 %. Влияние дисперсности образцов порошков Cu на кинетику окисления исследовали в интервале $150 \dots 180$ °С с учетом образования Cu_2O в качестве продукта окисления (рис. 2). На рис. 3 приведены зависимости $\alpha=f(\tau)$ для процесса окисления образцов с различным распределением частиц по размерам при 180 °С. Из полученных данных следует, что уменьшение d приводит к появлению на кинетических кривых линейного участка возрастания скорости процесса в интервале $\alpha = 0,25 \dots 0,35$, при больших α зависимость выходит на насыщение. В соответствии с результатами аппроксимации (рис. 3) линейные участки $\alpha=f(\tau)$ описываются уравнениями первого порядка, ур. (5, 6), что свидетельствует о возможном кинетическом режиме процесса при данных условиях.

Замедление процесса окисления при $\alpha > 0,35$, по всей вероятности, связано с полным окислением частиц мелкой фракции в окрестности максимума распределения. По аналогии с НП Ni, при $t > 200$ °С возрастание температуры образцов НП Cu до температуры нагревателя приводит к полному

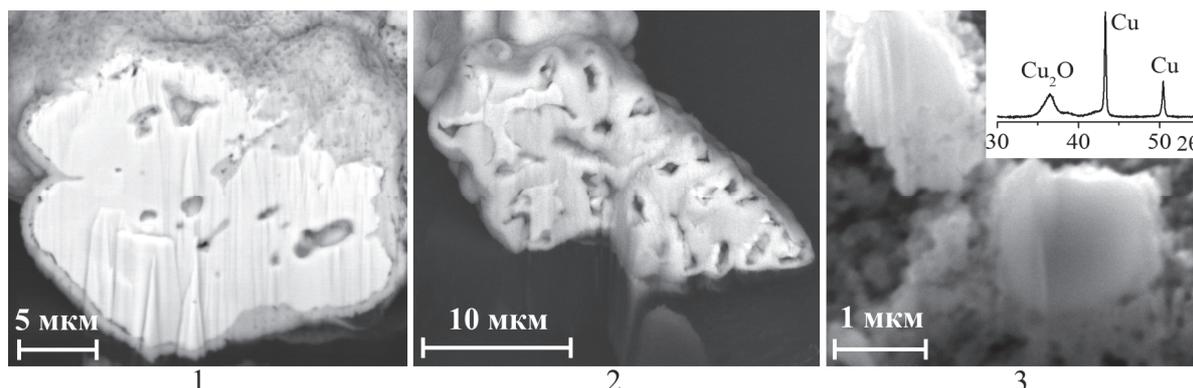


Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза частиц грубодисперсных порошков ПНЭ (1), ПМС (2) и микронной фракции ЭП Cu (3), прокаленных в атмосфере воздуха (1 ч) при температурах: 1) 600; 2) 300; 3) 180 °С (1, 2 – фазово-контрастные изображения, 3 – на врезке – рентгенодифрактограмма продукта прокаливания)

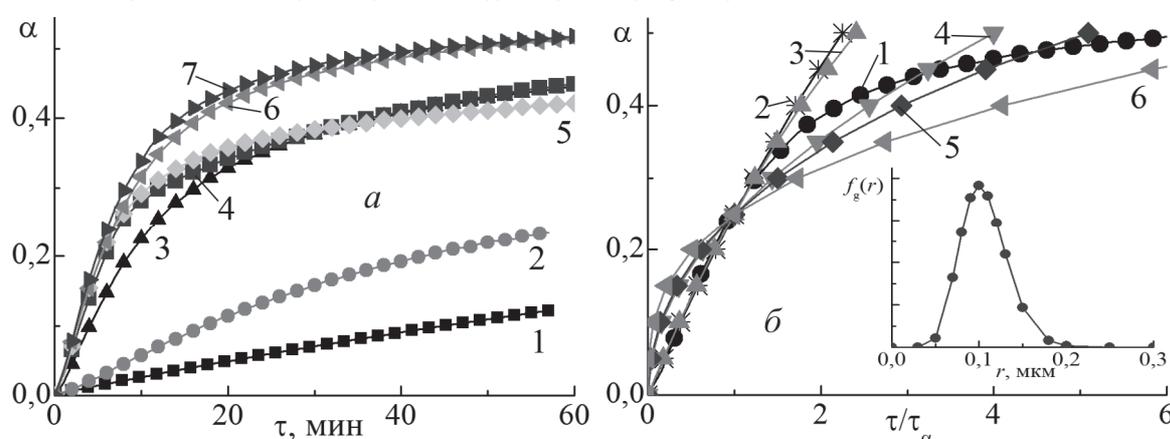


Рис. 3. (а) Зависимости степени превращения от времени при окислении в воздухе порошков Cu и (б) результаты аппроксимации экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$: а) 1) ПМС, 200 °С; 2–7) ЭП Cu, 180 °С: 2) $d=2...4$ мкм; 3) $d=0,8...1,0$ мкм; 4) $d=0,07...1,0$ мкм; 5) $d=0,07...0,65$ мкм; 6) $d=0,4...0,8$ мкм; 7) $d=0,15...0,6$ мкм; б) ЭП Cu, $d=0,15...0,6$ мкм, 180 °С: 1) эксперимент; 2) ур. (5); 3) ур. (6); 4) ур. (1); 5) ур. (2); 6) ур. (3); на врезке – вид функции распределения образца Cu

окислению порошков. Окисление грубодисперсного образца ПМС при $t \leq 200$ °С сопровождается линейным возрастанием массы до $\alpha \approx 0,05...0,06$, в интервале 200...250 °С процесс описывается параболическими зависимостями, ур. (1, 2), при более высоких температурах – кубической, ур. (3), что соответствует диффузионному режиму реакции. Величины E_a процесса окисления порошков Cu в интервале 150...200 °С приведены в табл. 3. Из результатов соотнесения E_a и параметров дисперсности порошков Cu следует, что переход от микронного к субмикронному размерному диапазону, а также уменьшение ширины распределения частиц приводит к немонотонному понижению E_a вследствие изменения макрокинетического режима (табл. 3).

Исследование структурных особенностей формирования оксидного слоя на поверхности частиц Cu показало (рис. 2), что диффузионно-контролируемый процесс окисления образца ПМС, в отличие от образцов Ni, сопровождается образованием пор и полостей на границе металл/оксид вследствие различной скорости диффузии катионов металла и вакансий (эффект Киркендалла [16]). Очевидно, что нарушение сплошности контакта между

металлом и оксидным слоем в областях коалесценции катионных вакансий приводит к возрастанию диффузионного торможения процесса и переходу вида зависимости $\alpha=f(\tau)$ при $t > 250$ °С от параболической к кубической. В случае высокодисперсных образцов Cu в продвижении реакционного фронта процесса окисления наблюдаются принципиальные отличия: образование оксида не приводит к формированию сплошного поверхностного оксидного слоя и увеличению его толщины, а сопровождается диспергированием с образованием отдельных кристаллитов (рис. 2). Причиной такого эффекта, по-видимому, является существенное возрастание величины кривизны поверхности частиц диаметром порядка единиц микрометра. При этом окисление сопровождается значительным сокращением объема металлического ядра частиц (и площади поверхности раздела металл/оксид), что не позволяет сформироваться плотному оксидному слою. В связи с тем, что эффект диспергирования оксида проявляется при окислении частиц мелкой фракции в широком интервале d , экспериментально фиксируемая зависимость $k=f(d)$ для частиц Cu выходит на предел в размерном диапазоне $d < 1$ мкм (табл. 3).

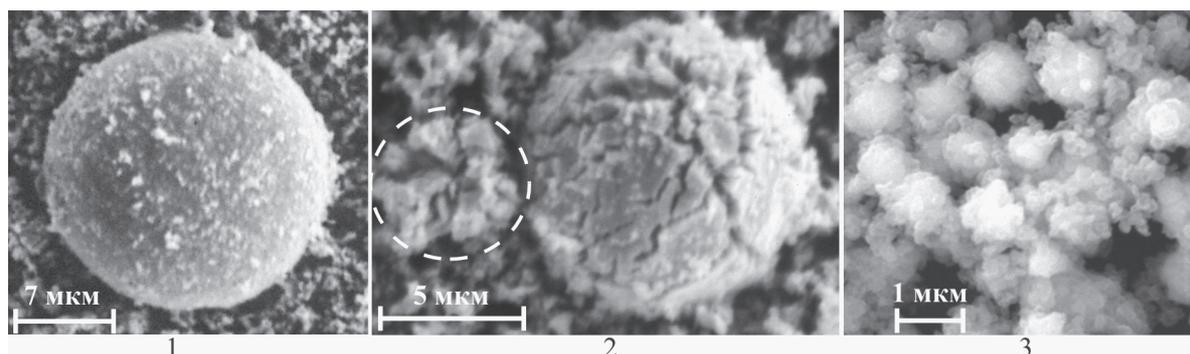


Рис. 4. Микрофотографии частиц микронных фракций ЭП Fe (1, 2; $d=5...20$ мкм) и Cu (3; $d=0,8...1,0$ мкм), прокаленных в атмосфере воздуха (1 ч) при температурах: 1, 2) 370; 3) 180 °С

Таблица 3. Кинетические параметры процесса окисления порошков Cu и Al

Образец	Cu				Al				
	Интервал d , мкм	d_{cp} , мкм	$k_{прн} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$ (180 °С)	E_a , кДж/моль	Образец	Интервал d , мкм	d_{cp} , мкм	$k_{прн} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$ (500 °С)	E_a , кДж/моль
1	25...70	45	0,1	168	1	1...7	3	0,14	260
2	2...4	2	0,6	138	2	1...4	1	2,0	135
3	0,07...1,0	0,25	3,3	109	3	0,05...1,1	0,12	3,0	98
4	0,07...0,65	0,25	3,2	112	4	0,05...0,9	0,12	3,7	93
5	0,15...0,6	0,20	3,9	103	5	0,05...0,2	0,10	4,6	90

Характер влияния размерного фактора на кинетику процесса окисления порошков Fe, Mo и W аналогичен таковому для порошков Cu. Отличия заключаются в возрастании эффекта дезинтеграции поверхностного оксидного слоя (рис. 4), приводящего к большему нивелированию размерной зависимости кинетических параметров: скорость окисления высокодисперсных образцов в более широком размерном диапазоне $d < 1...3$ мкм практически не зависит от их дисперсного состава. Влияние кривизны поверхности раздела металл/оксид на морфологию оксида при прочих равных условиях проявляется в интенсивном трещинообразовании и отслаивании поверхностного слоя в ходе процесса (рис. 4) за счет большего, чем для системы Cu_2O/Cu ($V_M(Cu_2O)/V_M(Cu)=1,65$), отношения молярных объемов: $V_M(Fe_3O_4)/V_M(Fe)=2,1$; $V_M(WO_3)/V_M(W)=3,3$. В связи с этим величины E_a процесса окисления для образцов НП Fe с различным интервалом распределения по диаметру близки и в среднем составляют 100 кДж/моль (при $t < 350$ °С). Окисление грубодисперсного образца ПЖВ протекает в диффузионном режиме и в интервале 400...600 °С описывается зависимостью $\alpha^2 = f(\tau)$, $E_a = 144$ кДж/моль. Лимитирующей стадией процесса является диффузия катионов в прилегающем к металлу промежуточном слое FeO ($E_a \approx 110...124$ кДж/моль [16]).

Алюминий. Интенсивное окисление субмикронных и нанопорошков Al, в отличие от микронных порошков АСД-1, АСД-4 и АСД-6, проте-

кает в интервале 400...550 °С (ниже $t_{пл}$ массивного Al). На рис. 5 представлены зависимости $\alpha = f(\tau)$ АСД-6 и субмикронных образцов (ЭП Al). Из полученных данных следует, что окисление АСД-6 при $t < t_{пл}$ протекает медленно, при достижении $\alpha \approx 0,02...0,03$ прироста массы образца практически не происходит. В соответствии с результатами аппроксимации окисление АСД-6 на начальной стадии подчиняется линейной зависимости $\alpha = f(\tau)$ (ур. (5), (6); ур. (7) при $n=1$), дальнейшее нагревание приводит к формированию защитного оксидного слоя и замедлению процесса (рис. 5). В аналогичных условиях окисление НП Al описывается линейной зависимостью $\alpha = f(\tau)$ без индукционного периода, которая при увеличении продолжительности изотермической выдержки не выходит на насыщение (рис. 5). Это позволяет утверждать об отсутствии защитной функции образующегося в ходе реакции оксида, формирующегося на поверхности наночастиц Al в данной области температур.

Анализ результатов ПЭМ структуры промежуточных продуктов окисления образцов Al показал, что протекание процесса окисления, соответствующего линейным участкам $\alpha = f(\tau)$ как для АСД-6, так и для ЭП Al обусловлено локальным отслаиванием и разрывом оксидной пленки, вследствие которого на незащищенных участках поверхности металлического ядра частиц протекает реакция Al с кислородом (рис. 6). В случае АСД-6 взаимодействие приводит к восстановлению сплошного защитного слоя, что позволяет объяснить наличие участка замедления процесса окисления на кинетических кривых при $\alpha > 0,02...0,03$ (рис. 5).

Отличие механизма процесса для НП Al проявляется в более сложном влиянии размерного фактора: 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. 6). Этот эффект проявляется для частиц Al в широком диапазоне d , что обуславливает близкие значения эффективных k и E_a для образцов с различным интервалом распе-

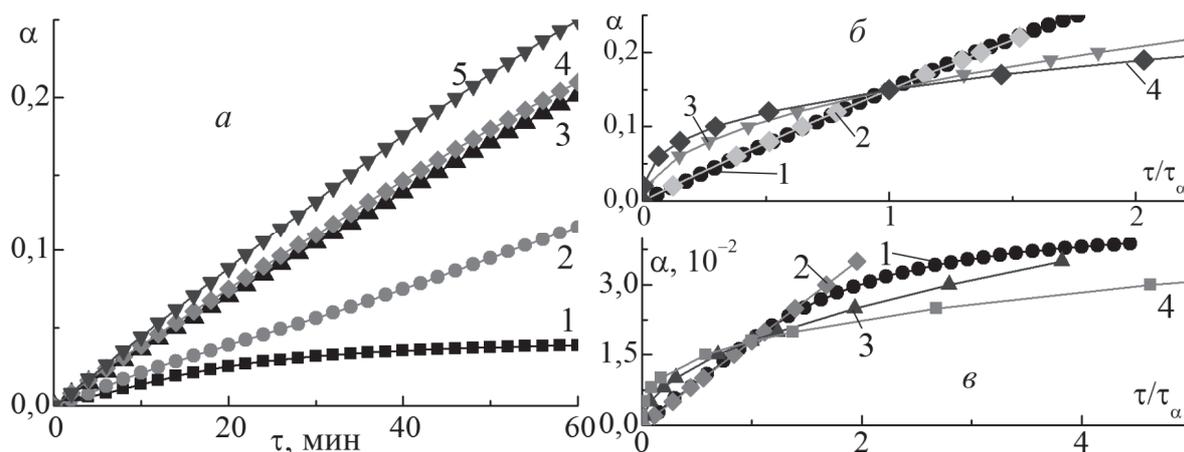


Рис. 5. (а) Зависимости степени превращения от времени при окислении в воздухе порошков Al и (б, в) результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$: а) 1) АСД-6, 550 °С; 2-5) ЭП Al, 500 °С: 2) $d=1...4$ мкм; 3) $d=0,05...0,9$ мкм; 4) $d=0,05...1,1$ мкм; 5) $d=0,05...0,2$ мкм; б) ЭП Al, $d=0,05...0,2$ мкм, 500 °С и в) АСД-6, 550 °С: 1) эксперимент; 2) ур. (5); 3) ур. (1); 4) ур. (3)

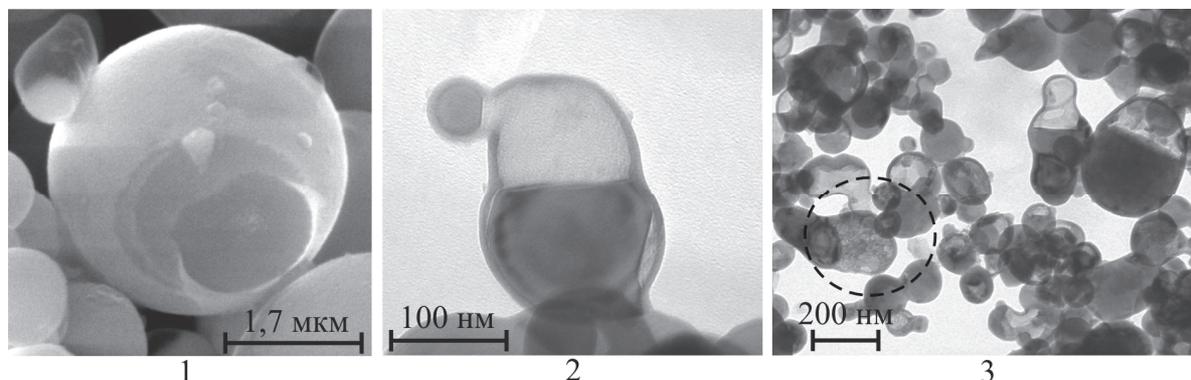


Рис. 6. Микрофотографии частиц АСД-6 (1) и ЭП Al (2, 3), прокаленных в атмосфере воздуха (1 ч) при температурах: 1) 630; 2) 450; 3) 530 °С

деления частиц (табл. 3, рис. 5). Сопоставление данных ПЭМ (рис. 6) с результатами дискриминации кинетических моделей (рис. 5) позволяет полагать, что скорость процесса окисления субмикронных порошков Al в интервале 400...500 °С определяется скоростью роста зародышей фазы оксида (ур. (7) при $n=1$).

Вследствие высокой скорости окисления ЭП Al и значительного тепловыделения ($\Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -837,8$ кДж/моль металла) при протекании реакции возможно проявление разогревания высокодисперсных образцов выше температуры нагревателя. Результаты дифференцирования зависимостей ТГ и температуры рабочей термопары по T нагревателя показали, что переход от микронных к субмикронным образцам сопровождается разогреванием последних в области $t \approx 510...520$ °С. При этом происходит плавление металла и разрыв оксидных оболочек при T нагревателя ниже $t_{\text{пл}}$ массивного Al (рис. 6). Дальнейшее окисление жидкого Al фиксируется на термограммах в виде скачкообразного возрастания (более чем на порядок) производной $dt/dT=f(\tau)$. Вследствие проявления этого эффекта величины k и E_a , определяемые

с использованием как изотермических, так и не-изотермических данных в области $t > 500$ °С для ЭП Al являются завышенными. В значительно меньшей степени эффект перехода процесса из квазиизотермического режима в не-изотермический проявляется при окислении ЭП Fe (при $t > 330$ °С). Необходимо отметить, что в соответствии с результатами аппроксимации процессы окисления исследованных образцов не связаны с миграцией ионов в электростатическом поле тонких оксидных слоев, ур. (4).

Моделирование размерной зависимости кинетических параметров. С целью обоснования влияния размера частиц металлов на величины k и E_a было проведено расчетное моделирование вида зависимости $\alpha=f(\tau)$ с использованием функции распределения частиц по диаметру. На основании экспериментально обоснованных данных о равномерном продвижении реакционного фронта и формировании оксидного слоя с низким диффузионным сопротивлением, ур. (5), для процесса окисления субмикронных образцов Si в интервале 150...180 °С проведены расчеты степени превращения образца с использованием системы уравнений [17]:

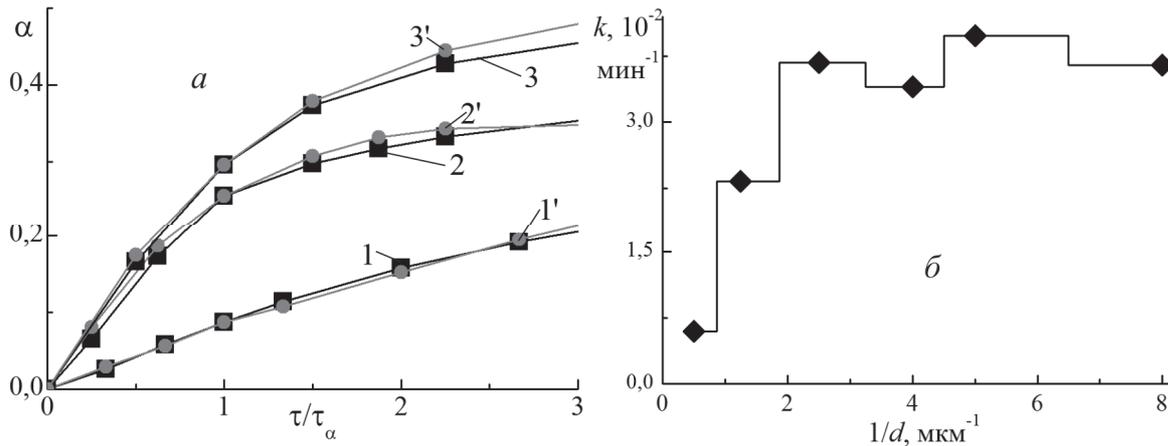


Рис. 7. (а) Экспериментальные (1-3) и расчетные (1'-3') зависимости $\alpha=f(\tau)$ и (б) расчетная зависимость $k=f(d_{\text{cp}})$ процесса окисления образцов ЭП Cu с различной дисперсностью при 180 °С: 1, 1') $d=2...4$ мкм; 2, 2') $d=0,07...0,65$ мкм; 3, 3') $d=0,15...0,6$ мкм

$$\alpha = 1 - \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_g(r) \left(1 - \frac{(kr_g \tau)^3}{r^3} + \frac{3(kr_g \tau)^2}{r^2} - \frac{3kr_g \tau}{r} \right) dr,$$

$$f_g(r) = \frac{r^n}{n!r_g^{n+1}} \cdot \exp\left(-\frac{r}{r_g}\right),$$

где $f_g(r)$ – функция (массовая) распределения частиц, мкм^{-1} ; r_g – радиус частиц, составляющих среднемассовый максимум, мкм ; r – радиус частиц в интервале распределения, мкм ; $n \geq 1$ – функция интервала распределения; r_{\min} и r_{\max} – радиусы наиболее мелких и крупных частиц, мкм ; k – эффективная константа скорости реакции, мин^{-1} .

Варьирование пределов интегрирования в приведенном выше уравнении с учетом функции, аппроксимирующей экспериментальное распределение частиц образцов по диаметру, позволило оценить интервал d частиц, подвергающихся полному окислению при определенных температурах, и величину d_{cp} фракции частиц, составляющих среднечисловой максимум. Из анализа расчетных и экспериментальных зависимостей $\alpha=f(\tau)$ (рис. 7) следует, что возрастание эффективной величины k при увеличении дисперсности в ряду образцов Cu № 2–5 (табл. 3) соответствует уменьшению ширины интервала d , преимущественно окисляющихся при заданной температуре: при 180 °С частицы образца № 2 окисляются относительно равномерно во всем диапазоне диаметра; в ряду образцов № 3–5 преимущественно окислению подвергаются частицы в интервалах $d=0,6...1$; $0,14...0,36$ и $0,1...0,4$ мкм; значения d_{cp} составляют 0,8; 0,25 и 0,2 мкм, соответственно. На основе расчетных значений d_{cp} получена зависимость $k=f(d_{\text{cp}})$ (рис. 7), из которой следует, что существенное увеличение k при данной t происходит при переходе от частиц микронного диапазона с $d \approx 2...4$ мкм к частицам диапазона $d < 0,7$ мкм. Дальнейшее уменьшение d частиц Cu не оказывает существенного влияния на величину k , что также позволяет объяснить ха-

рактер размерной зависимости величин E_a (табл. 3). Расчет зависимостей $k=f(d_{\text{cp}})$ процесса окисления образцов Al при 400...500 °С приводит к аналогичным результатам. Совокупность полученных кинетических и электронно-микроскопических данных свидетельствует о нивелирующем влиянии структуры оксидного слоя, определяющем сходство закономерностей процесса окисления частиц микронного и субмикронного диапазона в относительно широких интервалах распределения.

Выводы

1. На основе результатов исследования закономерностей окисления порошков Al, Fe, Ni, Cu, Mo, W с различной дисперсностью при нагревании в воздухе установлено, что степень влияния размеров частиц на кинетику и механизм их окисления определяется величиной кривизны поверхности раздела металл/оксид и характеристиками оксида (составом, структурой, морфологией, термической устойчивостью). Увеличение кривизны поверхности при переходе частиц от микронного к субмикронному диапазону приводит к проявлению эффекта деструкции оксидного слоя (диспергирование, трещинообразование) в процессе окисления, являющегося причиной изменения механизма реакции.
2. В ряду порошков Ni–Cu–Fe–Mo(W) увеличение отношения молярных объемов оксид/металл (1,52; 1,65; 2,10; 3,3, соответственно), числа устойчивых фаз оксидов и изменения структурного соответствия реагента и продукта реакции приводит к изменению макрокинетического режима процесса окисления субмикронных и нанопорошков металлов от диффузионного с лимитирующей стадией диффузии катионов металла через поверхностный оксидный слой (Ni) к замедленной стадии роста зародышей фазы оксида. Связанное с этим существенное понижение E_a процесса (на ~40...70 %) происходит при переходе частиц от микронно-

го к субмикронному диапазону, дальнейшее уменьшение размеров частиц практически не оказывает влияния на величины кинетических констант.

3. Для субмикронных и нанопорошков Al установлен эффект неравномерного роста оксидного слоя при $t > 500$ °C, приводящего к разрыву ок-

сидной оболочки, возрастанию скорости окисления и тепловыделения вследствие перехода процесса в кинетический режим, что сопровождается плавлением металлического ядра частиц за счет их локального разогревания до температур, превышающих температуру нагревателя более чем на 100 градусов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТГУ, 1988. – 155 с.
2. Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation // *Combustion Theory and Modeling*. – 2006. – V. 10. – № 5. – P. 843–859.
3. Morgan A., Wolf J., Gulians E., et al. Heat release measurements on micron and nano-scale aluminum powders // *Thermochimica Acta*. – 2009. – V. 488. – № 1/2. – P. 1–9.
4. Eisenreich N., Fietzek H., del Mar Juez-Lorenzo M., et al. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – V. 29. – № 3. – P. 137–145.
5. Trunov M.A., Umbrajkar S.M., Schoenitz M., et al. Oxidation and melting of aluminum nanopowders // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – № 26. – P. 13094–13099.
6. Rai A., Lee D., Park K., Zachariah M. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. – V. 108. – № 39. – P. 14793–14795.
7. 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.
8. Zhdanov V., Kasemo B. Cabrera–Mott kinetics of oxidation of nm-sized metal particles // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 452. – № 4/6. – P. 285–288.
9. Song P., Wen D., Guob Z., Korakianitis Th. Oxidation investigation of nickel nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – № 33. – P. 5057–5065.
10. Karmhag R., Niklasson G., Nygren M. Oxidation kinetics of nickel nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – № 5. – P. 3012–3017.
11. Niklasson G., Karmhag R. Oxidation kinetics of metallic nanoparticles // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 532–535. – № EX1/EX4. – P. 324–327.
12. Robinson P., Arun V., Manju S., et al. Oxidation kinetics of nickel nano-crystallites obtained by controlled thermolysis of diaquabis(ethylenediamine) nickel (II) nitrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 100. – № 2. – P. 733–740.
13. Wen D., Song P., Zhang K., Qian J. Thermal oxidation of Iron nanoparticles and its implication for chemical-looping combustion // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2011. – V. 86. – № 3. – P. 375–380.
14. Мугтасимов А.В., Песков Н.В., Панкина Г.В. и др. Кинетика низкотемпературного окисления наночастиц кобальта в пористых средах // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – № 2. – С. 266–274.
15. Qin Y., Yang Y., Scholz R., et al. Unexpected oxidation behavior of Cu nanoparticles embedded in porous alumina films produced by molecular layer deposition // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – № 6. – P. 2503–2509.
16. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
17. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.

Поступила 15.09.2012 г.