

УДК 544.5

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА

А.П. Ильин, Д.В. Тихонов, О.Б. Назаренко

Томский политехнический университет
E-mail: dv_1@mail.ru

Проведен анализ современных способов стабилизации нанопорошков алюминия. Исследованы свойства свежеприготовленных и после 13 лет хранения нанопорошков алюминия, пассивированных путем нанесения тугоплавких соединений бора в процессе электрического взрыва проводника в газовых средах. Установлено, что неорганические покрытия (AlB_2 , AlN , BN) как и органические не сохраняют металлический алюминий при длительном хранении нанопорошков в нормальных условиях в условногерметичной таре.

Ключевые слова:

Нанопорошок алюминия, наночастица, пассивирование, пассивирующее покрытие, реакционная способность, нитрид бора, диборид алюминия, электрический взрыв проводника, параметры термической устойчивости.

Key words:

Aluminum nanopowder, nanoparticle, passivation, passivation coating, reactivity, boron nitride, aluminum diboride, electrical wire explosion, parameters of thermal stability.

Введение

Уменьшение размеров частиц порошков алюминия приводит к увеличению в них доли оксидов и гидроксидов [1]. Особенно быстрый рост доли оксидов (до 5...6 мас. %) наблюдался у субмикронных порошков, например, в порошке АСД-8 (диаметр частиц менее 1 мкм), а уже в нанопорошках пассивированных медленным окислением добавками воздуха в аргон удается стабилизировать лишь 85...92 мас. % алюминия [2]. Столь высокие потери металлического алюминия и нестабильное состояние нанопорошков алюминия (НПА) делает их мало пригодными для практического использования [3]. Поэтому проблемой является надежное пассивирование нанопорошков с сохранением достаточного содержания металлического алюминия. Одновременно необходимо решить и проблему совместимости нанопорошков с органическими веществами. Как неорганическое вещество нанопорошок (НП) алюминия на поверхности имеет сильно полярные химические связи $Al-O$ в отличие от мало полярных $C-N$ и неполярных $C-C$ связей в полимерах.

Целью данной работы являлся экспериментальный поиск и исследование условий получения наиболее устойчивых покрытий, их нанесение на по-

верхность наночастиц алюминия в процессе электрического взрыва проводника в среде аргона и/или азота.

1. Современные способы стабилизации нанопорошков алюминия

1.1. Состояние поверхности наночастиц алюминия

При пассивировании НПА содержание кислорода по мере продвижения от поверхности наночастицы к ее центру уменьшается. Использование метода анализа элементного состава – вторичной ионной масс-спектрометрии позволило провести зондирование поверхности прессованных образцов на глубину несколько сотен нанометров [4]. Поверхность образца (спрессованная таблетка) предварительно протравливали аргоновой плазмой для очистки от газов и термически неустойчивых веществ. Анализ масс-спектров НП алюминия, полученного с помощью электрического взрыва проводников в аргоне, показал, что соотношение ионных токов ($m/z=27$) и 16 а.е.м. (Al^+ и O^+ ионы) равно 2,3:1, т. е. ионизации, большей частью, подвергаются атомы алюминия, а толщина оксидной пленки намного меньше, чем глубина зондирования образца.

Общее содержание кислорода в НПА также определяли с помощью метода резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов ${}^3\text{He}^{2+}$. α -частицы имели начальную энергию $E_0=1,8$ МэВ, поэтому глубина зондирования прессованных образцов составляла 0,5 мм. Абсолютная точность определения содержания каждого элемента была не хуже ± 5 отн. %. Согласно полученным результатам содержание кислорода в пассивированном на воздухе свежеприготовленном образце оказалось 36,7 мас. %, против 30,7 мас. % в хранившемся на воздухе НПА.

Поверхностный слой на наночастицах алюминия был также исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС): глубина зондирования составляла 5 нм. Запись спектров проводили с помощью электронного спектрометра «ESCA-3» при давлении в камере энергоанализатора $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па. В качестве источника рентгеновского излучения использовали магнийевый анод, а в качестве внешнего стандарта – линию C1s (284,8 эВ) в спектре излучения примеси углерода. Качественный элементный состав поверхности наночастиц включал алюминий, кислород и углерод. Результаты количественной обработки РФЭС образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Соотношение между алюминием и кислородом в поверхностном слое наночастиц алюминия

| № п/п | Алюминий-содержащий порошок (газ-среда получения) | Энергия связи, эВ | | | Соотношение Al:O (атомные) | Примечание |
|-------|---|-------------------|-------------|---------------|----------------------------|--|
| | | C1s | O1s | Al2p | | |
| 1 | НПА1 (H_2) | 284,8 | 531,7 | 74,3 | 2,0:4,5 | По мере возрастания порядкового номера образца время хранения возросло |
| 2 | НПА1 (H_2) | 284,8 | 531,8 | 74,3 | 2,0:3,3 | |
| 3 | НПА1 (H_2) | 284,8 | 531,6 | 74,2 | 2,0:4,8 | |
| 4 | НПА1 (H_2) | 284,8 | 531,9 | 72,7 | 2,0:2,1 | |
| 5 | НПА1 (H_2) | 284,8 | 531,1 | 73,0 | 2,0:2,1 | |
| 6 | НПА1 (H_2) | 284,8 | 530,9 | 72,2; 74,3 | 2,0:2,3 | |
| 7 | НПА1+ Al_2O_3 | 284,8 | 531,3 | 74,3 | 2,0:2,9 | |
| 8 | АСД-4 (N_2) | 284,8 | 531,6 | 74,3 | - | |
| 9 | Al | - | - | 72,8 | - | Данные [16] |
| 10 | Al_2O_3 | - | 531,0 | 74,9 | 2,0:3,0 | Данные [16] |
| 11 | AlOОН | - | 530,8:531,8 | 75,4 | 2,0:4,0 | |
| 12 | Al (ОН) $_3$ | - | 532,0 | 75,6 | 2,0:6,0 | |

Согласно РФЭС сначала при пассивировании происходило увеличение содержания кислорода (обр. 1–3) в поверхностном слое, затем его содержание было меньше стехиометрического количества (обр. 4–6), чем это необходимо для формирования Al_2O_3 (2:3). Необходимо также обратить внимание на энергетическое состояние 2р-электронов атомов алюминия: если атомы алюминия образуют любую химическую связь, то энергия отрыва 2р-электрона от алюминия во всех соединениях увеличивается, по сравнению с энергией связи в метал-

лическом алюминии [5] за исключением случая образования гидридов алюминия (обр. 4–6). Таким образом, в сравнении с металлическим алюминием ($E_{\text{Al}2p}=72,8$ эВ) для образцов № 4 и 6 наблюдались (табл. 1) полосы излучения 2р-электронов с меньшей энергией, то есть атомы алюминия химически связаны с атомами водорода (гидриды алюминия). Действительно, НП алюминия содержали до 1,5 мас. % адсорбированного и адсорбированного водорода, часть которого связана в гидриды.

В ИК спектре свежеприготовленных НП присутствует полоса поглощения около 950 см^{-1} . Согласно анализу литературных данных и расчетам по формуле Борна [6] эту полосу можно отнести к хемосорбированной молекуле кислорода в фрагменте $-\text{Al}-\text{O}-\text{O}$, который имеет один неспаренный электрон. С неспаренным электроном также связан синглетный сигнал в спектре поглощения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Таким образом, при адсорбции кислорода на поверхности наночастиц алюминия образуется промежуточное пероксидное соединение. Его присутствие увеличивает долю кислорода в поверхности на начальной стадии пассивирования (табл. 1). Этот экспериментальный факт (табл. 1) объясняет образование пероксидных соединений и повышение содержания кислорода более, чем в оксиде алюминия. Другой причиной высокого содержания кислорода в поверхности может быть участие воды в процессе пассивирования и в образовании гидроксидов алюминия.

Низкое содержание металлического алюминия сужает области использования НПА в практических целях: в своем составе нанопорошок содержит до 5...7 мас. % адсорбированных и абсорбированных газов, до 5 мас. % оксидов, гидроксидов алюминия и до 92 мас. % металлического алюминия. Таким образом, получить стопроцентный нанопорошок алюминия практически невозможно. Тем не менее, пассивированный добавками воздуха в аргон, НПА активен в процессах горения, спекания и в химических реакциях [7].

1.2. Пассивирование с помощью тонких пленок органических соединений

Другим направлением в пассивировании нанопорошков явилось нанесение на поверхность наночастиц тонких пленок органических веществ: стеариновой, олеиновой, пальмитиновой и других кислот [8]. Нанесение органических веществ решает проблему совместимости нанопорошков с полимерами, но не решает проблему повышения устойчивости НПА к окислению: температура начала разложения полимеров ниже, чем температура начала окисления НПА. Пассивирование НПА до температур 350...380 °С возможно: частицы нанопорошка до их контакта с воздухом могут быть покрыты стеариновой кислотой, растворенной в толуоле с НПА, путем химического взаимодействия с выделением H_2 [8].

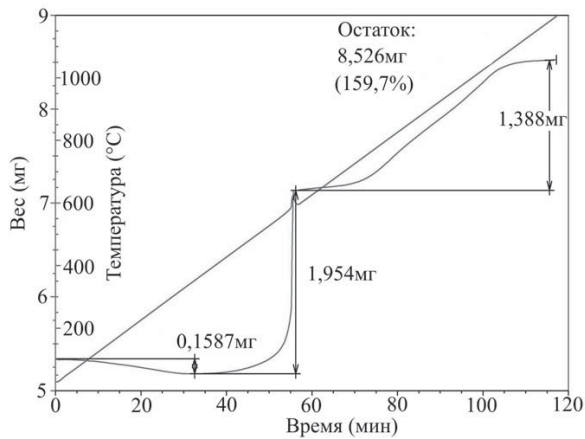


Рис. 1. Термограмма НПА алюминия, пассивированного стеариновой кислотой (масса навески 5,3380 мг, скорость нагрева 10 °/мин, атмосфера – воздух)

При нагревании в воздухе НПА с покрытием из стеариновой кислоты (рис. 1) после 100 °С наблюдается десорбция газов и деструкция покрытия (масса уменьшается на 2,9 мас. %). При 400 °С заметно медленное увеличение массы, переходящее в быстрый процесс (масса увеличивалась на 37,9 % за 2 мин.). При этом протекало одновременно два конкурирующих процесса: окисление алюминия и спекание наночастиц в крупные капли. Таким образом, при нагревании до 660 °С (температура плавления алюминия) окисляется большая доля НПА алюминия. С 660 до 1050 °С окислялся алюминий в виде кру-

пных капель: прирост массы составлял 24,7 мас. %. Аналогичные результаты были получены после нанесения себациновой кислоты на поверхность наночастиц НПА: при 350 °С произошло полное разложение органической кислоты, что заметно по зависимости массы от температуры (ТГ), рис. 2, уменьшение массы составило 3,4 мас. %.

Попытки вводить добавки активных газов (O_2 , N_2) в аргон и в нем получать нанопорошки не дали положительных результатов: при пассивировании образовывалась защитная оболочка в виде неустойчивых к нагреву и к окислению веществ [9].

2. Материалы и методики эксперимента

Образцы НП получали на экспериментальной установке, оснащенной механизмом автоматической подачи проводника при частоте следования электрических взрывов 0,6...0,8 Гц [10].

Комбинированная схема установки показана на рис. 3. В качестве взрывающего проводника использовали алюминиевую проволоку диаметром 0,20 мм с содержанием алюминия 99,8 мас. %. На поверхность проводника наносили покрытие, состоящее из порошка аморфного бора и затвердевшего бакелитового лака. Массовая доля аморфного бора по отношению к общей массе проводника с покрытием составляла 2,6 мас. %. В качестве рабочего газа применяли аргон, азот, или смесь этих газов при различных парциальных давлениях. Условия приготовления нанопорошков представлены в табл. 2.

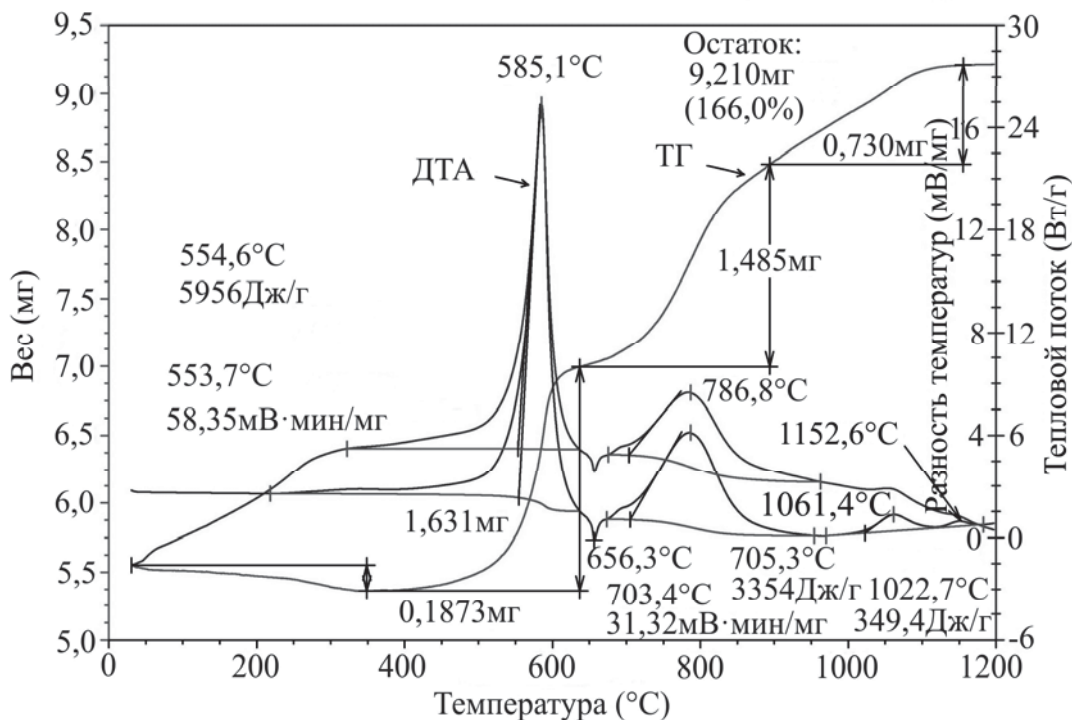


Рис. 2. Термограмма НПА алюминия, покрытого себациновой кислотой (масса навески 5,5500 мг, скорость нагрева 10 °/мин, атмосфера – воздух)

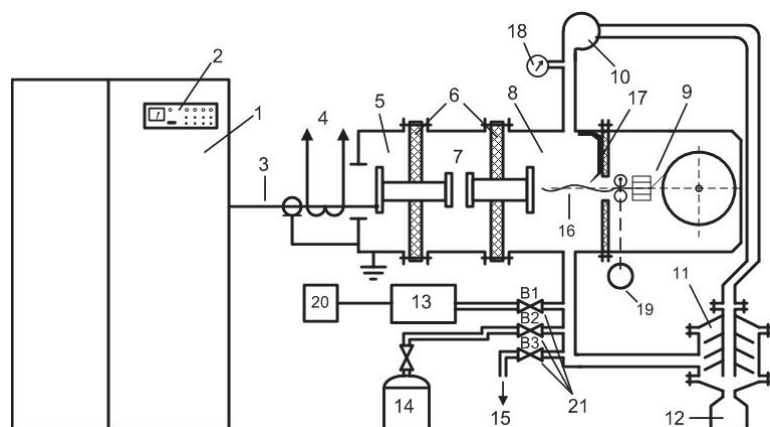


Рис. 3. Комбинированная схема установки: 1) блок питания установки; 2) пульт управления; 3) высоковольтные кабели; 4) токовый шунт; 5) камера высоковольтного ввода; 6) проходные изоляторы; 7) разрядник; 8) взрывная камера; 9) механизм подачи проводника; 10) вентилятор; 11) фильтр-уловитель нанопорошка; 12) сборник нанопорошка; 13) форвакуумный насос; 14) баллон с газом; 15) трубопровод для сброса газа в вытяжную вентиляцию; 16) взрывающийся проводник; 17) заземленный электрод; 18) мановакууметр; 19) двигатель механизма подачи проводника; 20) пульт управления форвакуумным насосом; 21) газовые краны

Взрывы проводников проводили в режиме «быстрого взрыва» (по классификации Беннета) [11]. Осуществляли режимы электровзрыва с дуговой стадией. Величины удельной введенной энергии W/W_c и удельной энергии дуговой стадии W_d/W_c регулировали путем изменения зарядного напряжения U_0 или длины l взрываемого проводника (W – энергия, введенная в проводник на стадии собственно взрыва; W_d – энергия, введенная в проводник на стадии дугового разряда; W_c – энергия сублимации взрываемого проводника). В работе изучали порошок, осевший в сборнике нанопорошка (рис. 3, поз. 12) и прошедший пассивирование в среде аргона с контролируемым напуском воздуха.

Таблица 2. Условия взрыва алюминиевых проводников с покрытием бором

| № обр. | U_0 , кВ | l , мм | Газ-среда | Давление, Па | W/W_c | W_d/W_c |
|--------|------------|----------|-------------------------------|------------------|---------|-----------|
| 1 | 22,0 | 69 | Ar | $0,5 \cdot 10^5$ | 1,86 | 1,30 |
| 2 | 27,5 | 69 | Ar-16 % -N ₂ -84 % | $1,2 \cdot 10^5$ | 3,33 | 1,72 |
| 3 | 22,5 | 69 | Ar | $0,5 \cdot 10^5$ | 1,90 | 1,39 |
| 4 | 25,0 | 40 | N ₂ | 10^4 | 2,23 | 3,59 |
| 5 | 26,0 | 40 | N ₂ | 10^4 | 2,19 | 4,27 |
| 6 | 21,0 | 40 | N ₂ | 10^4 | 2,86 | 1,82 |
| 7 | 13,5 | 40 | N ₂ | 10^4 | 1,31 | 0,76 |
| 8 | 10,0 | 40 | N ₂ | 10^4 | 1,04 | 0,10 |

Фазовый состав порошков определяли с использованием рентгеновского дифрактометра «Shimadzu» XRD-7000. Размер и форму частиц анализировали с помощью растрового микроскопа JSM-7500FA «Jeol». Дисперсность порошков характеризовалась средним объемно-поверхностным диаметром частиц, который определяли при помощи тепловой десорбции аргона (метод БЭТ). Содержание металлического алюминия в НП и его реакционную способность определяли по параме-

трам химической активности [12]: температуре начала окисления, максимальной скорости окисления, степени окисленности НП и удельному тепловому эффекту окисления. Для определения этих параметров использовали совмещенный термo-анализатор ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600.

3. Пассивирование нанопорошков алюминия нанесением тугоплавких соединений бора

Перспективным защитным покрытием является тугоплавкий AlB_2 , стандартная энтальпия образования которого составляет лишь $\Delta H_0 = -60$ кДж/моль в сравнении с Al_2O_3 ($\Delta H_0 = -837$ кДж/моль) и с AlN ($\Delta H_0 = -327$ кДж/моль) [5]. Формирование защитного покрытия согласно динамике разлета продуктов происходило в условиях электрического взрыва алюминиевых проводников при взаимодействии с покрытием из бора. В среде аргона происходило образование наночастиц диаметром 80 нм с покрытием AlB_2 и с температурой начала окисления 600 °С (табл. 3, образец 1). Свежеприготовленный образец 1 содержал 94,2 мас. % металлического алюминия. Значения расчетных теплот сгорания исследуемых образцов показывают, что замена оксидно-гидроксидной оболочки частиц оболочкой из AlB_2 при окислении дает дополнительно 2...4 кДж/г теплоты.

Полученные нанопорошки алюминия (табл. 2) хранили в условно герметичной таре в течении 13 лет при 20 °С и относительной влажности 60...80 % и затем тестировали с помощью физико-химических методов анализа.

По данным электронной микроскопии (рис. 4) видно, что частицы незначительно различаются по диаметру и практически не агломерированы. В основном диаметр частиц составлял менее 100 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа порошки имеют сложный фазовый состав и содержат только металлический алюминий и нитрид алюми-

ния, за исключением образцов № 1 и 3, фазовый состав которых представлен исключительно алюминием. При электрическом взрыве проводника в смеси аргон+азот продукты взрыва – нанопорошки наряду с металлическим алюминием содержат нитриды бора и алюминия.

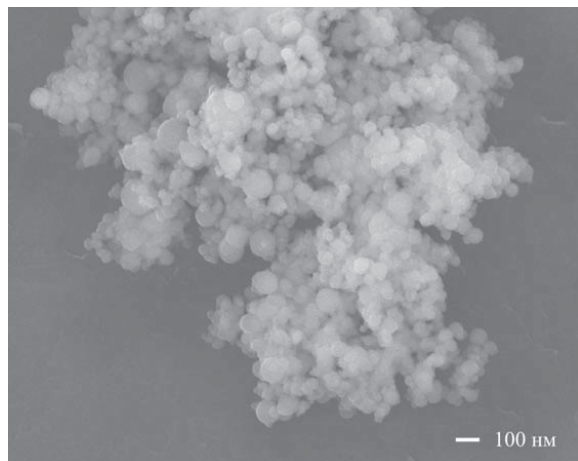


Рис. 4. Фотография НП алюминия с покрытием из диборида алюминия после 13-ти лет хранения в условно герметичной таре (табл. 3 и 4, образец 1)

Таблица 3. Характеристики нанопорошков после 13 лет хранения в условно-герметичной таре

| № обр. | $T_{но}$ | T_{max} | Содержание Al^0 | $S_{уд}$, м ² /г (БЭТ) | W/W_c | W_0/W_c |
|--------|----------|-----------|-------------------|------------------------------------|---------|-----------|
| 1 | 550,1 | 591,5 | 76,7 | 31,3 | 1,86 | 1,30 |
| 2 | 519,6 | 570,7 | 66,2 | 16,8 | 3,33 | 1,72 |
| 3 | 536,8 | 582,4 | 73,9 | 32,0 | 1,90 | 1,39 |
| 4 | 536,6 | 584,4 | 76,1 | – | 2,23 | 3,59 |
| 5 | 549,7 | 600,5 | 73,8 | – | 2,19 | 4,27 |
| 6 | 559,5 | 599,6 | 72,8 | – | 2,86 | 1,82 |
| 7 | 581,0 | 617,8 | 75,3 | – | 1,31 | 0,76 |
| 8 | 573,0 | 614,7 | 76,7 | – | 1,04 | 0,10 |
| 9* | 660,0 | 920,0 | 98,5 | 0,2 | – | – |

*Порошок АСД-4 (среднеповерхностный диаметр частиц 10 мкм).

Оксиды алюминия и бор в продуктах электрического взрыва не были обнаружены, по-видимому, из-за их рентгеноаморфности, либо их низкого содержания в образцах. Согласно полученным результатам (табл. 3) за время хранения содержание металлического алюминия снизилось на 8...20 мас. %, за исключением образца 2, для которого снижение составило около 30 мас. %, наиболее вероятно такое снижение содержания металлического алюминия связано с отличным от других образцов условиями хранения. Температура начала окисления ($T_{но}$) не сильно отличается для образцов с различным покрытием, и с различной дисперсностью, и составляла 550 ± 30 °С.

Максимальная температура T_{max} образцов при окислении также мало различалась и составляла 570,7...617,8 °С. Таким образом, при длительном хранении НП алюминия в условно-герметичной таре неорганические покрытия (AlB_2 , AlN , BN)

не исключают окисления металлического алюминия. Тем не менее, при хранении в течение короткого времени (1...3 года) они лучше защищают НП алюминия от окисления в сравнении с покрытиями из органических кислот [14]. Процесс окисления металлического алюминия в НП в нормальных условиях специфичен и отличается тем, что окислителем является протон. Он способен проникать через любое вещество: радиус атома водорода составляет 0,053 нм, а протона – $0,877 \cdot 10^{-6}$ нм, т. е. они различаются на 5 порядков.

Ранее было установлено, что в условия электрического взрыва образуются наночастицы металлов, несущие электрический заряд [15]. Рекомбинации разноименно заряженных частиц не происходит, благодаря плотному адсорбционному слою из аргона («аргоновая шуба»). При взаимодействии с компонентами атмосферы (O_2 , N_2 , H_2O) в металлической части наночастицы увеличивается положительный заряд за счет адсорбции молекул воды на поверхности, и её диссоциации и диффузии окислителя – протонов к металлу.

Таким образом, термодинамически разрешенный ($\Delta G < 0$) процесс окисления металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода, тормозится разностью потенциалов внешнего отрицательно заряженного слоя и приповерхностного положительно заряженного слоя, сосредоточенного на границе раздела металл-оксид.

Выводы

1. Установлено, что покрытия нанопорошков алюминия из органических веществ (стеариновой, олеиновой, пальмитиновой и других кислот) при нагревании разлагаются при более низкой температуре (< 400 °С), чем начинают окисляться нанопорошки. Неорганические покрытия (AlB_2 , AlN , BN) как и органические не сохраняют металлический алюминий при длительном хранении в нормальных условиях в условногерметичной таре.
2. Содержание металлического алюминия в нанопорошках после 13 лет хранения примерно одинаково для различных типов покрытий – AlB_2 , AlN , BN и составляет $71,45 \pm 5,25$ мас. %. Исходное содержание металлического алюминия в нанопорошке с покрытием из AlB_2 составляло 94,2 мас. % в сравнении с нанопорошком алюминия, пассивированном добавками воздуха в аргон, для которого содержание металлического алюминия не превышает 92 мас. %.
3. Основным окислителем нанопорошков металлов является протон, который образуется при диссоциации воды, адсорбированной из воздуха. Поэтому для замедления процесса окисления нанопорошков необходимо применять покрытие с гидрофильными свойствами и минимальной сорбционной способностью к воде.

Работа выполнена с использованием оборудования научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ и научно-аналитического центра ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах. Российский электронный наножурнал. 2010. URL: http://issuu.com/tan130/docs/rn_2010_t5_n9-10?viewMode=magazine (дата обращения: 19.09.2011).
2. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–34.
3. Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V. Energetic formulations from nanosize metal powders // Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 24th. – N.Y., 1998. – P. 519–530.
4. Проскуровская Л.Т., Ильин А.П. Сорбированный и химически связанный кислород в УДП алюминия // Межвузовский сб. научных трудов: Физико-химия ультрадисперсных порошков. Ч. 1. – Томск: НИИ ВН при ТПИ, 1990. – С. 37–40.
5. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1968. – 487 с.
7. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 154 с.
8. Ляшко А.П., Ильин А.П., Савельев Г.Г. Модифицирование субмикронных порошков алюминия // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66. – № 6. – С. 1230–1233.
9. Перекос А.Е., Рудь А.Д., Седой В.С. Структура малых металлических частиц, синтезируемых электроразрядными методами // В сб.: Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещества / под ред. А.В. Булгакова, Н.М. Булгакова, И.М. Буракова и др. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – С. 399–444.
10. Азаркевич Е.И., Ильин А.П., Тихонов Д.В., Яблуневский Г.В. Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков сплавов и интерметаллических соединений // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 85–88.
11. Bennet F.D. High-temperature Exploding Wires // Progress in High-temperature Physics and Chemistry. – N.Y.: Pergamon Press. – 1968. – V. 2. – P. 1–63.
12. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
13. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применения. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. – 148 с.
14. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / под ред. А.А. Громова. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
15. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
16. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии / под ред. Н.С. Тамм. – Л.: Химия, 1977. – С. 70–71.

Поступила 09.08.2011 г.

УДК 546.82:539.374.2/6:66.094.3–926–217:543.573

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков*, И.В. Раточка*, Т.П. Морозова, О.Н. Лыкова*

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: korshunov@tpu.ru

Исследован процесс окисления в воздухе образцов титана с субмикрокристаллической структурой (средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры 0,46 и 0,15 мкм), полученных методом пластической деформации. Показано, что в условиях деформационного воздействия в титане возрастает содержание растворенного кислорода, приводящего к стабилизации α -фазы и смещению температуры полиморфного перехода α -Ti \rightarrow β -Ti в область более высоких температур. При линейном нагреве в воздухе наблюдается немонотонное изменение скорости прироста массы образцов, связанное с неравномерным характером роста зерен и миграции границ. По результатам изучения кинетики окисления Ti в изотермических условиях в интервале 600...800 °C показано, что процесс протекает в диффузионном режиме вследствие формирования на поверхности металла плотного оксидного слоя. С уменьшением среднего размера зерна в образцах происходит понижение эффективной энергии активации процесса окисления за счет повышения диффузионной проницаемости металла. Основной кристаллической фазой, образующейся при окислении Ti в данном температурном интервале, независимо от структуры металла является TiO₂-рутил.

Ключевые слова:

Титан, интенсивная пластическая деформация, субмикрокристаллическая структура, окисление, термогравиметрия.

Key words:

Titanium, severe plastic deformation, submicrocrystalline structure, oxidation, thermogravimetry.

Введение

Перспективы применения титана и его сплавов с мелкозернистой и субмикрокристаллической структурой связаны с улучшением ряда физико-механических характеристик (увеличение прочно-

сти с сохранением пластичности) по сравнению с крупнозернистыми материалами. Известно, что перевод металла в субмикрокристаллическое состояние за счет различного вида деформационных воздействий сопровождается возрастанием доли