

УДК 546.42

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ,
ОБЛУЧЕННЫХ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ****Е.Е. Дильмухамбетов¹, Т.И. Есполов¹, М.У. Оспанова¹, А.П. Ильин²**¹Казахский Национальный Аграрный Университет, Алматы, Казахстан.²Научно исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия**Аннотация**

Нанопорошки железа, никеля, молибдена и меди, полученные электрическим взрывом проводника, облучали потоком электронов на линейном ускорителе дозами 1, 5 и 10 Мрад. Для определения влияния электронного излучения на нанопорошки металлов использовали дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы. По данным дифференциального термического анализа были определены четыре параметра активности нанопорошков: начальная температура окисления, полнота окисления, максимальная скорость окисления и тепловой эффект окисления. Установлено, что в результате облучения произошло увеличение тепловых эффектов горения – в 1,5-2,5 раза. Показано, что эффект значительного возрастания теплоты горения нанопорошков, вызван увеличением внутренней запасенной энергии в результате ионизирующего воздействия электронов. Предложена электростатическая модель поверхностных заряженных структур наночастиц, образующихся в результате ионизирующего воздействия электронов, аналогом которой служит сферический конденсатор. Данная модель позволила оценить возрастание поверхностной энергии нанопорошков в виде работы по зарядке сферического наноконденсатора, которая составила 110-1100 кДж/моль. Результаты рентгенофазового анализа, показали, что параметры кристаллической решетки у исходных и облученных нанопорошков металлов больше, чем у стандартных образцов массивных металлов. Облучение нанопорошков ускоренными электронами, способствуют стабилизации межплоскостных расстояний кристаллических решеток, приблизив их к стандарту массивного металла.

Ключевые слова:

нанопорошки, электронное облучение, тепловой эффект, кристаллические структуры, энергетически конденсированные системы

Введение

В настоящее время наноразмерные металлические порошки рассматриваются в качестве перспективных компонентов энергетических конденсированных систем - взрывчатых веществ, ракетных топлив, пиротехнических составов [1-3]. В этом отношении представляют значительный интерес нанопорошки (НП) металлов, полученные в условиях электрического взрыва проводника в газовых инертных средах [4,5]. Особенностью таких нанопорошков является их повышенная энергоемкость, проявляющаяся в процессах горения, взрыва или детонации [6,7]. Формирование энергонасыщенных структур в частицах металлов происходит уже на стадии электровзрывного получения нанопорошков; энергия, запасенная в этих структурах, сохраняется достаточно длительное время в сухой атмосфере [8].

Исследования воздействия различных видов излучения на массивные материалы – металлы, бетоны, керамику, композиты и др. являются обширной областью современной радиационной химии [9,10]. В последние годы в этой области появились новые направления, которые относятся к исследованиям влияния излучения на вещество в наноразмерном состоянии [11]. В работе [12] показано, что облучение полимерных композитов с внедренными наночастицами металлов способствует улучшению оптических и тепловых качеств. В исследованиях проведенных [13] установлено, что воздействие рентгеновского излучения на металлические наночастицы, внедренных в раковые опухоли, приводит к разрушению опухоли за счет ее локального разогрева. Данное исследование открывает возможности лечения раковых опухолей путем локальной гипертермии.

В работе [14] представлены результаты влияния электромагнитного излучения оптического диапазона на металлические наночастицы в матрице полимера.

Обнаружено, что в результате облучения происходит нагрев наночастиц, который инициирует фазовый переход полимерной матрицы.

Целью настоящей работы является исследование влияния облучения ускоренными электронами на параметры окислительной активности и характеристики кристаллических решеток энергонасыщенных нанопорошков металлов.

Материал и методы исследования

Для исследования были использованы нанопорошки железа, никеля, молибдена и меди, полученные с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона на установке УДП-4Г НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета, размеры частиц которых находятся в широких пределах от десятков нанометров до нескольких микрометров. Определение структуры и размеров частиц нанопорошка производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6510 LA.

Исходные нанопорошки подвергали облучению потоком электронов с энергией 4 МэВ и дозами 1, 5, 10 Мрад с помощью электронного линейного ускорителя ЭЛУ-6 Казахского национального университета им. аль-

Фараби. Параметры кристаллической решетки определялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Химическая активность металлов была измерена методом дифференциального термического анализа (ДТА) на термоанализаторе SDT Q600 в воздушной атмосфере. Программное обеспечение термоанализатора позволяет определить четыре параметра химической активности[4]: температуру начала окисления (T_o , °C), полноту окисления (α , мас. %), максимальную скорость окисления металла (V_{max} , мас. % /мин.) и удельный тепловой эффект окисления (ΔH , Дж/г).

Результаты и обсуждение

Микрофотографии нанопорошков металлов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, показывают, что наряду с частицами круглой формы микрометровых размеров присутствуют и частицы с нанометровыми размерами (рис. 1). На рисунке 2 представлена типичная диаграмма распределения частиц металлов по размерам. Анализ распределения частиц по диаметрам свидетельствует, что максимум распределения соответствует размерам частиц 150-250 нм, при этом такие размеры имеют не менее 80%.

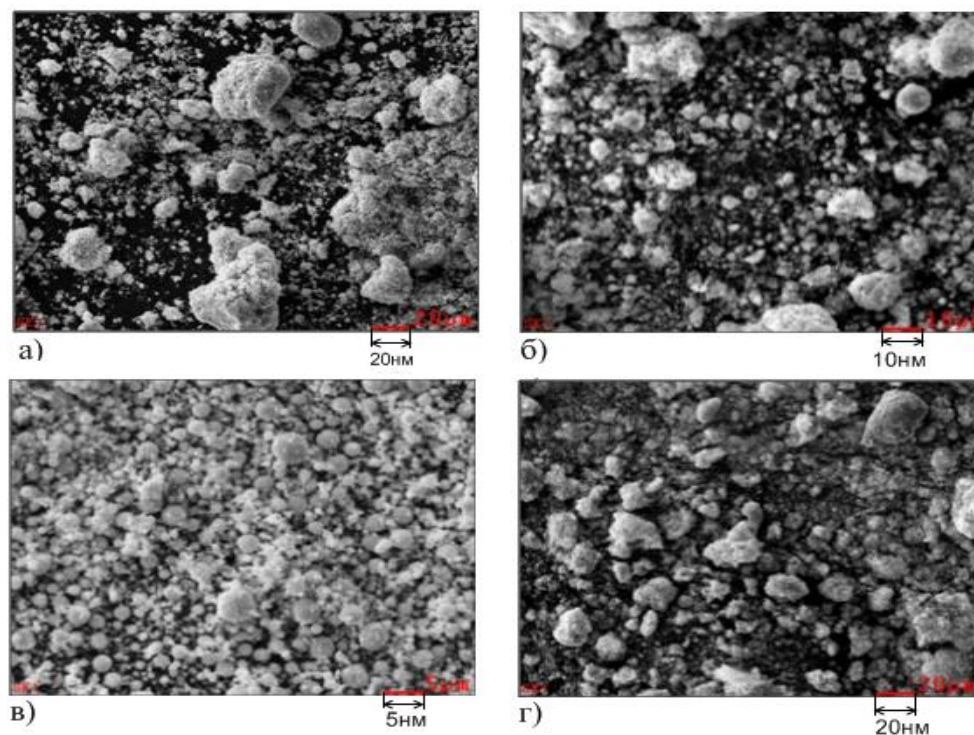


Рис. 1 - Микрофотографии нанопорошков металлов: а) железа, б) никеля, в) молибдена и г) меди

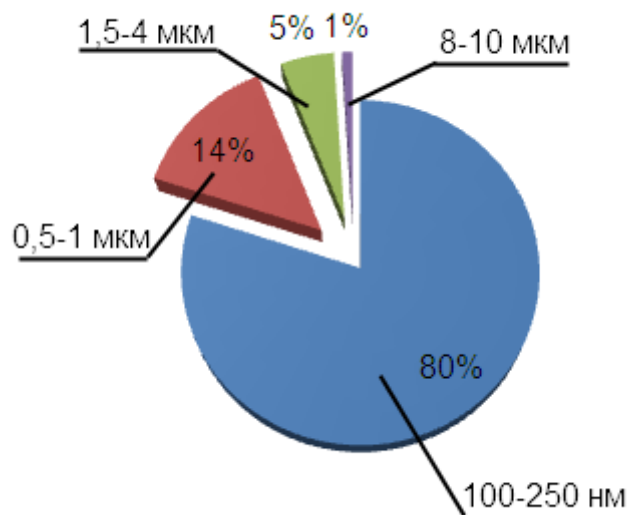


Рис. 2 - Диаграмма распределения по размерам частиц электровзрывного порошка

На рисунках 3, 4 представлены термограммы окисления нанопорошка железа, полученные на термоанализаторе SDT Q600 до и после воздействия электронного излучения. Площадь под кривой теплового потока численно равна удельному тепловому эффекту окисления нанопорошков.

Результаты обработки термограмм нанопорошков металлов до и после облучения электронами дозами 1, 5, 10 Мрад представлены в таблице 1. Они характеризуют макроскопические эффекты, вызванные электронным

облучением. Так, прирост масс образцов нанопорошков практически соответствует стехиометрии образования оксидов. Облучение электронным пучком нанопорошков мало влияет на температуры начала окисления – изменения находятся в пределах 10 градусов; практически во всех случаях максимальная скорость окисления уменьшается с возрастанием дозы облучения, за исключением молибдена; полнота окисления облученных нанопорошков, как правило, выше, чем исходных (необлученных).

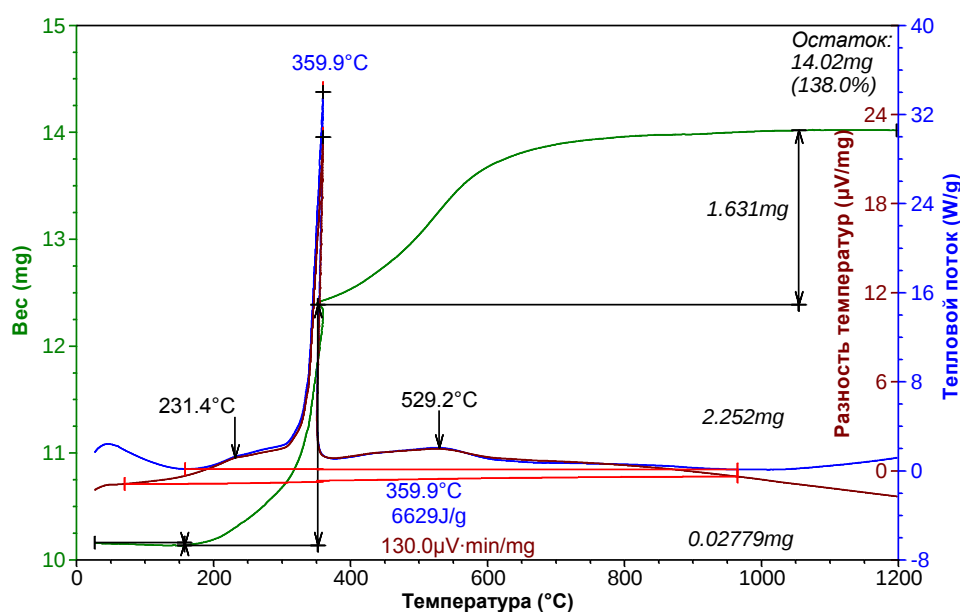


Рис. 3 - Термограмма исходного нанопорошка железа

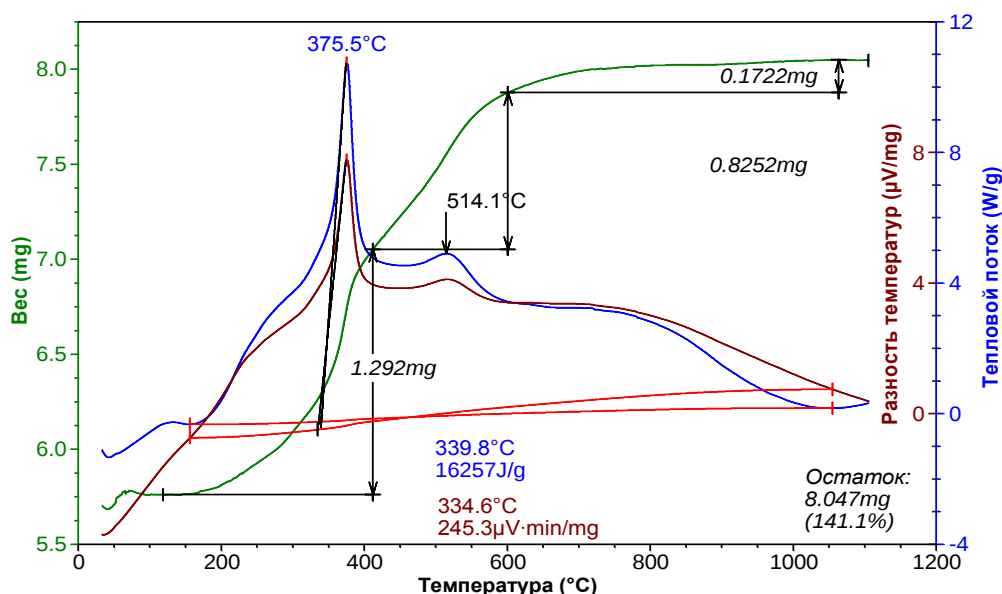


Рис. 4 - Термограмма нанопорошка железа, облученного дозой 10 Мрад

Таблица 1 – Параметры активности к окислению нанопорошков металлов

Образцы нанопорошков (доза облучения)	Масса образца, мг		T_o , °C	V_{max} , мг/с	α , %	ΔH , Дж/г
	Исходного	После ДТА				
Нанопорошок Fe	10,1	14,0	160	0,033	96,69	6629
НП Fe (1Мрад)	9,4	13,2	150	0,020	98,15	13429
НП Fe (5Мрад)	10,5	14,6	150	0,016	96,88	13061
НП Fe (10Мрад)	11,4	16,0	160	0,010	97,96	16257
Нанопорошок Ni	10,0	12,5	160	0,013	98,03	8128
НП Ni (1Мрад)	11,2	14,2	160	0,008	99,14	10544
НП Ni (5Мрад)	12,5	15,5	160	0,009	97,59	10357
НП Ni (10Мрад)	9,6	11,9	170	0,008	97,56	11555
Нанопорошок Mo	10,5	15,2	175	0,038	96,53	6673
НП Mo (1Мрад)	9,7	13,8	175	0,050	95,55	6272
НП Mo (5Мрад)	11,5	16,9	175	0,025	98,49	7851
НП Mo (10Мрад)	9,5	13,6	175	0,017	95,31	7010
Нанопорошок Cu	10,4	12,6	165	0,013	96,11	1473
НП Cu (1Мрад)	9,4	11,1	170	0,006	94,56	1580
НП Cu (5Мрад)	8,9	10,7	165	0,005	95,73	2848
НП Cu (10Мрад)	9,7	11,9	150	0,005	97,82	2823

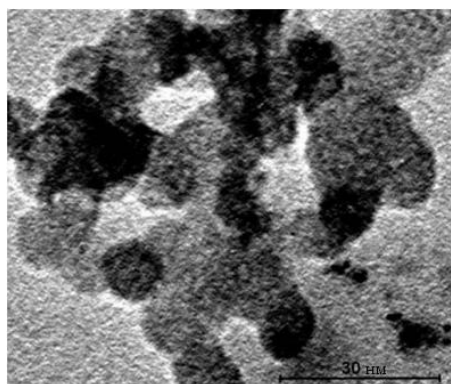
Следует отметить – полнота окисления нанопорошков никогда не достигает 100%, что обусловлено существованием оксидной пленки на поверхности частиц металлов. В наибольшей степени облучение нанопорошков электронами проявляется в заметном увеличении тепловых эффектов окисления металлов. Так, удельный тепловой эффект окисления НП железа, облученного дозой 10 Мрад, в 2,5 раза больше, чем в исходном нанопорошке. Эти результаты указывают на значительное количество запасенной энергии в нанопорошках, подвергнутых электронному облучению. Для сравнения ниже приведены стандартные термодинамические удельные теплоты горения

металлов с образованием оксидов: FeO - 4728 Дж/г, Fe₂O₃ - 7341 Дж/г, NiO - 4083 Дж/г, MoO₂ - 6136 Дж/г, Cu₂O - 1351,6 Дж/г, CuO - 2534,25 Дж/г. Значительное возрастание теплового эффекта окисления нанопорошков свидетельствует о том, что часть энергии электронного пучка передается наночастицам металлов и аккумулируется в их внутренних структурах.

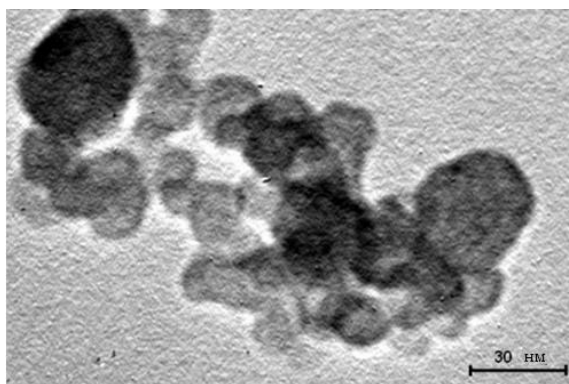
Были выполнены электронно-микроскопические измерения продуктов сгорания порошков металлов – их оксидов. На рисунке 5 представлены микрофотографии исходных частиц железа и продуктов их окисления, полученные на просвечивающем электронном микроскопе. Из рисунка, видно, что,

при сгорании нанопорошков металла образуется спекшаяся масса оксида, состоящая из множества агломератов, в основном, FeO и Fe_3O_4 . Можно различить в агломератах отдельные частицы оксида металла размеры ко-

торых находятся в широких пределах от десятков нанометров до микрометров. Таким образом, высокие температуры сгорания порошков металлов способствует агрегации и спеканию частиц образующихся оксидов.



а)



б)

Рис. 5 - Микрофотография нанопорошка железа а) до и б) после окисления

На изменения внутренней структуры наночастиц указывают результаты рентгенофазового анализа. В таблицах 2, 3 представлены изменения межплоскостных расстояний в решетках нанопорошков металлов с максимальными тепловыми эффектами. Для сравнения в

таблицах представлены межплоскостные расстояния для эталонов железа и молибдена с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК), никеля и меди с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК).

Таблица 2 – Межплоскостные расстояния в ОЦК-решетках исходного и облученного нанопорошков железа и молибдена

Плоскости (h k l)	Fe, Å	Fe (10 Мрад), Å	Эталон Fe, Å	Mo, Å	Mo (5Мрад), Å	Эталон Mo, Å
(110)	2,055	2,026	2,010	2,254	2,238	2,225
(200)	1,435	1,433	1,430	1,576	1,578	1,574
(211)	1,173	1,171	1,170	1,286	1,289	1,285
(220)	1,011	1,011	1,010	1,114	1,113	1,113

Таблица 3 - Межплоскостные расстояния в ГЦК-решетках исходного и облученного нанопорошков никеля и меди

Плоскости (h k l)	Ni, Å	Ni (10 Мрад), Å	Эталон Ni, Å	Cu, Å	Cu (5Мрад), Å	Эталон Cu, Å
(111)	2,047	2,036	2,030	2,115	2,089	2,080
(200)	1,764	1,766	1,760	1,803	1,804	1,810
(220)	1,245	1,246	1,240	1,280	1,279	1,280
(311)	1,064	1,063	1,060	1,090	1,088	1,090
(222)	1,015	1,014	1,020	1,044	1,044	1,040

Согласно данным рентгенофазового анализа электронное облучение приводит к уменьшению межплоскостных расстояний в

кристаллических решетках наночастиц металлов по сравнению с расстояниями в решетках необлученных образцов нанопорошков. В ре-

зультате облучения значения межплоскостных расстояний приближаются к значениям эталонных образцов массивных металлов.

Наблюдаемый эффект значительного возрастания теплот окисления нанопорошков металлов в результате электронного облучения требует более подробного обсуждения. Известно, что по характеру воздействия на вещество электронное излучение относится к ионизирующим видам излучения[15]. Облучение нанопорошков электронами с энергией 4 МэВ удовлетворяет критериям ионизирующего излучения. Основное воздействие электронного пучка на нанопорошки проявляется в возбуждении и ионизации атомов без структурных нарушений в кристаллических решетках. Образующийся избыточный положительный заряд ионов металлов концентрируется вблизи поверхности и компенсируется отрицательным зарядом поверхностного оксидного слоя. В этом случае, пренебрегая химической природой металлов, частицы нанопорошков можно представить в виде сферических наноконденсаторов. Простая модель сферического конденсатора очень удобна для оценки накопленной поверхностной энергии нанопорошков, имеющей преимущественно электростатическую природу.

Избыточную энергию, аккумулированную в нанопорошках при облучении электронами, можно представить в виде работы по зарядке сферического конденсатора:

$$-dW = c^{-1} q dq = \frac{R-r}{4\pi\epsilon\epsilon_0 Rr} q dq,$$

где c – емкость сферического конденсатора, R – радиус внешней сферы, r – радиус внутренней сферы, q – заряд конденсатора, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость[16].

Внешняя сфера охватывает оксидную поверхность частицы порошка, а внутренняя сфера – частицу металла.

Для наночастицы железа сферической формы с радиусом внешней сферы равным 100 нм и толщиной оксидного слоя 5 нм можно оценить накопленную энергию в виде работы по зарядке сферического конденсатора. Типичные значения относительной диэлектрической проницаемости оксидов металлов составляют 7-30. Если доля однократно ионизованных атомов металла в частице нанопорошка составляет 10^{-4} – 10^{-3} , то внутренняя энергия

наночастицы возрастает в пределах 110-1100 кДж/моль на единицу заряда электрона при ϵ равной 20. Эти значения энергии находятся в тех же пределах, что и энтальпии образования оксидов металлов. При горении нанопорошков огромный запас поверхностной электростатической энергии, приобретенной частицами металлов в результате электронного облучения, вносит дополнительный вклад в теплоту горения.

Заключение

Исследована окислительная активность после облучения электронным пучком энергонасыщенных нанопорошков железа, никеля, молибдена и меди, полученных электровзрывным методом:

1. Установлено, что электронное облучение нанопорошков дозами 1, 5, 10 Мрад способствует накоплению внутренней запасенной энергии, которая выделяется в процессах окисления и горения.

2. Удельный тепловой эффект окисления в результате электронного облучения нанопорошков возрастает в 1,2 – 2,5 раз.

3. Межплоскостные расстояния в кристаллических решетках облученных нанопорошков, по сравнению с необлученными, уменьшаются и приближаются к расстояниям в массивных образцах металлов.

4. Предложена электростатическая модель возрастания внутренней энергии нанопорошков в результате ионизирующего воздействия электронного облучения.

Литература

1. Gromov A. A., Förter-Barth U., Teipel U. Aluminum nanopowders produced by electrical explosion of wires and passivated by non-inert coatings: Characterisation and reactivity with air and water. // J. Powder Tech. -2006.-№ 164, P. 111–115
2. Teipel U. Energetic Materials. - Wiley. 2004. – 643 p.
3. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, -2009.- 432 с.
4. Ильин А.П. Об активности порошков алюминия. // Физика горения и взрыва. – 2001. - Т. 37, № 4. - С. 58
5. Wu, Y., Hao S., Yang Y., Wang M. and Deng J. Electrical Explosion of Wires Applying in Nanometer Materials Preparation. // J. Pulsed Power Applications, -2010. - P. 505-507

6. Лернер, М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов// Российские нанотехнологии. - 2009. Т.4 № 11 – 12. - С. 56 – 68.
7. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. - Томск: Изд-во ТГУ. – 2005. - 148 с.
8. Ильин, А.П., Коршунов, А.В., Толбанова, Л.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов. Известия Томского политехнического университета - 2009. - Т. 314. № 3, С. 35-40
9. Rutherford A. M., Duffy D. M. The effect of electron-ion interactions on radiation damage simulations. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. - 19, P. 1-9
10. Was Gary S. Fundamentals of Radiation Materials Science. // Springer. -2007. - 827 p., ISBN 978-3-540-49471-3
11. Sickafus K. E., Kotomin, E. A. and Uberuaga B. P. Radiation Effects in Solids. - NATO Science Series, -2007.-235 p.
12. Rong, M. Zh., Zhang M. Q., Wang H. B., Zeng H. M. Surface modification of magnetic metal nanoparticles through irradiation graft polymerization. // J.Applied Surface Science - 2002.- № 200, P. 76–93
13. James, F. H., Daniel, N. S. Patent application title: Methods of enhancing radiation effects with metal nanoparticles. - NanoProbes, Inc. Patent application number: 20090186060
14. Gromov, A. A., Richardson, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. // J. Nano Today -2007. - 2(1), P. 30-38
15. Kurt, E.S., Eugene, A.K., & Blas, P.U. Radiation Effects in Solid. // NATO Science Series. -2007. - 235 p.
16. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. - М.: Энергия. – 1970. – 501 с.

OXIDATION HEAT EFFECTS OF METAL NANOPOWDERS AFTER ELECTRON IRRADIATION

E.E. Dilmukhambetov¹, T.I. Espolov¹, M.U. Ospanova¹, A.P. Ilyin²

¹ Kazakh National Agrarian University, Almaty, Kazakhstan

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract

The nanopowders of iron, nickel, molybdenum and copper received by electric explosion of wire were irradiated by an electron current on the liner electron accelerator with the radiation doses of 1, 5, 10 Mrad. The differential thermal and X-ray analyses were used to determine the effect of electron irradiation on metal nanopowders. Four parameters of activity of nanopowders were evaluated according to the differential thermal analysis: the initial temperature of oxidation, the completeness of oxidation, the maximum speed of metal oxidation and the thermal effect of oxidation. It was ascertained that the thermal effect of combustion increased after irradiation by 1.5-2.5 times. It was shown that the significant increase of the heat of combustion of nanopowders was caused by the increase of the internal stored energy as a result of the ionizing effect of electrons. The electrostatic model of surface charged structures of nanoparticles generated by the ionizing effect of electrons was offered, and its analogue is a spherical capacitor. This model makes it possible to estimate the increase of the surface energy of nanopowders by charging the spherical nanocapacitor with 110-1 100 kJ/mol. Studies conducted on the X-ray analyzer have shown that the lattice parameters of the initial and irradiated metal nanopowders are greater than those of the standard samples of massive metals. Irradiation of nanopowders by accelerated electrons furthers stabilization of interplanar spacings of crystal lattices and brings them closer the standard of massive metals.

МЕТАЛЛ НАНОҰНТАҒЫНЫҢ ЖЫЛУ ЭФФЕКТІСІНДЕ ТОТЫҒУЫ

¹Е.Е. Дильмухамбетов, ¹Т.И. Есполов, ¹М.У. Оспанова, ²А.П. Ильин

¹Қазақ ұлттық аграрлық университеті, Алматы, Қазақстан

²Томскідегі политехникалық ғылыми зерттеу университеті, Томск, Россия.

Аннотация

Электр жарылысында алынған никель, темір, молибден, мыс нанопорошков электронды сызықты атқылау үдеткішінде зерттелді. Металл нанопорошковтың электронды шағылысуын дифференциалды термиялық анализ бен рентгенді – фазалық сараптама арқылы анықталды. Дифференциалды термиялық анализ арқылы металл нанопорошковтың белсенді 4 шамасы анықталды. Жану кезіндегі металл нанопорошковтың жылу эффектісінің артқандығы анықталды. Рентгенді-фазалық анализде шағылысудың параметрлері анықталды.