

УДК 544.723.2:544.23

ВЛИЯНИЕ БАРИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

В. Г. Шевченко¹, Д. А. Еселевич¹, А. И. Анчаров^{2,3}, Б. П. Толочко²¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения впервые исследовано влияние фазового состава порошка сплава на основе алюминия, содержащего 1.3 % бария, и продуктов его взаимодействия с воздушной средой на кинетику и механизм окисления. Установлено, что высокие поверхностная и химическая активность бария приводят к активации окисления алюминия за счет неоднородности фазового состава барьерного слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц.

Ключевые слова: порошок алюминия, поверхностная сегрегация, легирование, *in situ* исследование фазовых превращений, активность окисления.

ВВЕДЕНИЕ

В результате анализа физико-химических свойств сплавов на основе алюминия, а также экспериментальных данных по их окислению в условиях программируемого нагрева показано, что неоднородность структуры металлического ядра порошков и продуктов взаимодействия на поверхности способствует нарушению сплошности барьерного слоя и повышению реакционной активности [1]. Наибольшее влияние на неоднородность продуктов окисления на поверхности частиц оказывают поверхностно-активные металлы. Концентрируясь в поверхностных слоях и обладая повышенной реакционной активностью по сравнению с алюминием, они активируют процесс окисления, как это было показано в [2].

Барий, характеризуемый низким значением поверхностного натяжения при температуре плавления [3] ($\sigma = 224$ мН/м², что почти в четыре раза ниже поверхностного натяжения алюминия $\sigma = 862$ мН/м²), должен быть поверхностно-активным по отношению к алюминию. Это экспериментально подтверждено в работе [4] результатами измерения поверхностного натяжения расплавов в системе Al—Ba.

На диаграмме состояния Al—Ba, полученной в работе [5], имеется три соединения, из которых наиболее богат алюминием BaAl₄, плавающий конгруэнтно при температуре 1377 К.

Ранее [6] было установлено, что интерметаллиды, находящиеся в структуре сплавов на основе алюминия, обладают большей реакционной активностью по отношению к кислороду воздуха, чем алюминий. При переходе сплавов в жидкое состояние поверхность частицы обогащается поверхностно-активной добавкой, которая присутствует там в структуре упорядоченных микрогруппировок, соответствующих наиболее устойчивому интерметаллиду [7]. Исходя из этого и учитывая результаты работы [8], можно считать, что в системе Al—Ba поверхность частиц будет обогащена барием за счет концентрирования на ней интерметаллических группировок состава Al₄Ba.

В литературе имеются сведения о кинетике окисления компактных образцов сплавов Al с Ca, Ba и Sr в жидком и твердом состояниях [9], однако данных о поведении порошкообразных образцов и влиянии поверхностной сегрегации щелочно-земельных металлов на процесс их взаимодействия не обнаружено.

Настоящая работа посвящена изучению сегрегации бария в поверхностных слоях исходных порошков сплавов и фазообразования непосредственно при окислении на воздухе в условиях программируемого нагрева до 1573 К, а также влияния этих процессов на кинетику взаимодействия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Порошки для исследования получены методом распыления расплава азотом.

Удельная поверхность измерялась методом тепловой десорбции аргона на приборе Tristar 3000 V6. 03A.

Химический анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 9000 (Perkin Elmer SCTEX), рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ДРОН-2,0.

Состав поверхности частиц порошка анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре ESCALAB МК II. Определяли содержание бария на поверхности порошка, химическое состояние атомов алюминия и бария, химические формы кислорода и углерода. Порошок наносили на двухсторонний графитовый скотч и закрепляли на никелевом держателе, который помещали в аналитическую камеру спектрометра, где поддерживался вакуум на уровне 10^{-8} Па. В качестве возбуждающего излучения использовалась немонохроматизированная рентгеновская линия $Mg K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). Записывались обзорные спектры в диапазоне $0 \div 1100$ эВ и отдельные участки с более высоким энергетическим разрешением, содержащие наиболее интенсивные и информативные линии. Калибровка шкалы энергии связи спектров выполнялась по линии $C1s$ от сорбированных на поверхности углеводов (284.5 эВ). При обработке спектров вычитался фон по методу Ширли [10]. Поскольку интенсивность сигналов РФЭС пропорциональна атомным концентрациям соответствующих элементов, на основе полученных данных оценивали концентрацию элементов на поверхности порошков. При этом учитывались табличные значения сечений фотоионизации [11] для элементов, входящих в состав порошка.

Изучение химического взаимодействия при окислении на воздухе порошка сплава алюминия с барием проводили рентгенодифракционным методом. Для этого использовалось синхротронное излучение от накопителя ВЭПП-3 на станции 4-го канала [12]. Монохроматическое излучение ($\lambda = 0.368$ Å) проходит сквозь тонкий слой образца и дает дифракционную картину, регистрируемую плоским двумерным детектором. Детектором служила система на основе запоминающих экранов MAR345 фирмы «Marresearch». Образец порошка, установленный на держателе из оксида алюминия, помещали в нагреватель с программируемой скоростью нагрева

(10 К/мин) до 1273 К.

Процесс окисления изучали с помощью прибора NETZSCH STA 409 PC/PE. При скорости нагрева 10 К/мин навески массой ≈ 15 мг нагревали на воздухе в тонкостенных корундовых тиглях до температуры 1573 К. Морфологию частиц анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA.

АТТЕСТАЦИЯ ПОРОШКОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

По данным химического анализа массовое содержание Ba в порошке составляет ≈ 1.3 % (0.26 ат. %). Частицы порошка имеют сферическую форму. Удельная поверхность ≈ 0.47 м²/г, что соответствует среднему диаметру частиц ≈ 5 мкм.

На рис. 1 представлен обзорный спектр порошка Al—Ba. На спектре отмечены основные линии фотоэлектронной эмиссии с электронных уровней атомов Al, Ba, O и C. Видно, что линия введенного в алюминий Ba хорошо регистрируется методом РФЭС. Это происходит как за счет относительно высокого сечения фотоионизации электронов с уровней данных элементов, так и, возможно, за счет повышенной концентрации на поверхности частиц алюминия. Линий других примесных элементов (на уровне чувствительности метода, ≈ 0.1 ат. %) в обзорном спектре не обнаружено.

Для детального анализа методом РФЭС выбраны уровни $Al2p$, $Ba3d$, $O1s$ и $C1s$. На рис. 2 показан спектр $Al2p$ -алюминия изучаемого порошка. Спектр представляет собой суперпозицию двух полос, соответствующих разным химическим формам алюминия.

Известно, что металлический алюминий на воздухе всегда покрыт пассивирующей

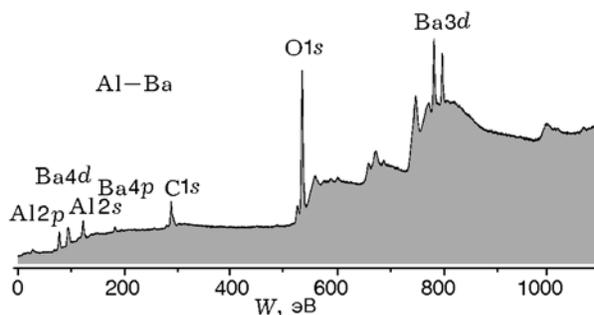


Рис. 1. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр порошка

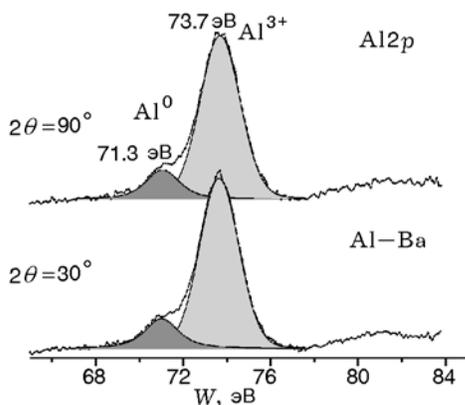


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Al2p$ -алюминия, снятые при углах анализа 30° и 90°

пленкой оксида, ограничивающей окисление металла на большую глубину. Толщина естественной оксидной пленки на алюминии не превышает $1 \div 2$ нм, и при глубине анализа РФЭС $3 \div 5$ нм захватываются слои как поверхностного оксида, так и подслоя металла. Причем поверхностный оксидный слой сильно экранирует сигнал от «объема» и искусственно занижает интенсивность соответствующей полосы в спектрах металла. В нашем случае в спектре $Al2p$ присутствует интенсивная полоса в области 73.7 эВ, которую можно связать с атомами алюминия в степени окисления Al^{3+} , и относительно слабый максимум при 71.3 эВ, относящийся к алюминию-металлу.

Если предположить, что на поверхности алюминиевого сплава барий присутствует в избыточном содержании, то в этом случае мы будем иметь дело не с металлическим алюминием, легированным небольшим количеством допанта, а с полноценной фазой, в которой содержание бария достаточно высоко. В этом случае можно допустить, что положение линий алюминия отвечает химической форме этого металла в сплаве Al_xBa_y и на поверхности частиц сплава $Al-Ba$ с низким содержанием бария, концентрация последнего значительно возрастает и линии $Al2p$ (см. рис. 2) как от оксидной формы, так и от металлического алюминия связаны с соединениями алюминия и бария, где содержание бария достаточно велико. По всей вероятности, таким соединением может быть Al_4Ba . Такое предположение согласуется с результатами работы [7], где установлено, что на поверхности сплавов Al с редкоземельны-

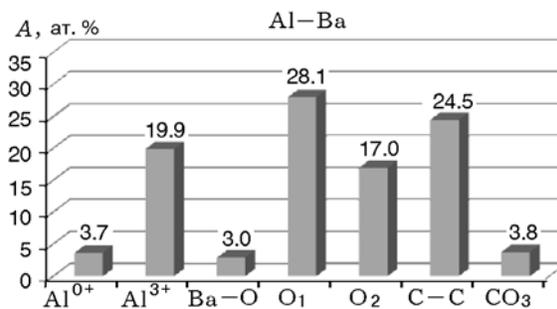


Рис. 3. Оценка содержания элементов на поверхности порошка $Al-Ba$

ми металлами поверхностно-активные элементы концентрируются в виде интерметаллических группировок Al_xMe_y .

Анализ фотоэлектронных спектров и разложение их на составляющие позволили количественно оценить содержание элементов, присутствующих в различных химических формах на поверхности порошка.

На рис. 3 в виде гистограммы приведены результаты оценки атомных концентраций (A) элементов на поверхности порошков $Al-Ba$, полученные на основе анализа фотоэлектронных спектров и их разложения на составляющие. Если абстрагироваться от кислорода и углерода, а взять в расчет только алюминий и барий, то содержание Ba на поверхности составит 13 % от содержания алюминия, что значительно превышает его концентрацию в объеме (0.26 ат. %).

По результатам дифракционных исследований методом синхротронного излучения исходный образец состоит из алюминия (растворимость Ba в Al незначительна и не меняет параметров решетки алюминия), интерметаллида Al_4Ba и оксида алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты дифракционных исследований (рис. 4, а), исходный фазовый состав порошка (Al , Al_4Ba , Al_2O_3) сохраняется вплоть до температуры плавления эвтектики, при которой на дифрактограмме появляется широкий максимум рассеяния от жидкой фазы (рис. 4, б).

По данным [5] эвтектика плавится при температуре $924 \div 925$ К, что согласуется с наблюдаемой при нагреве температурой 923 К.

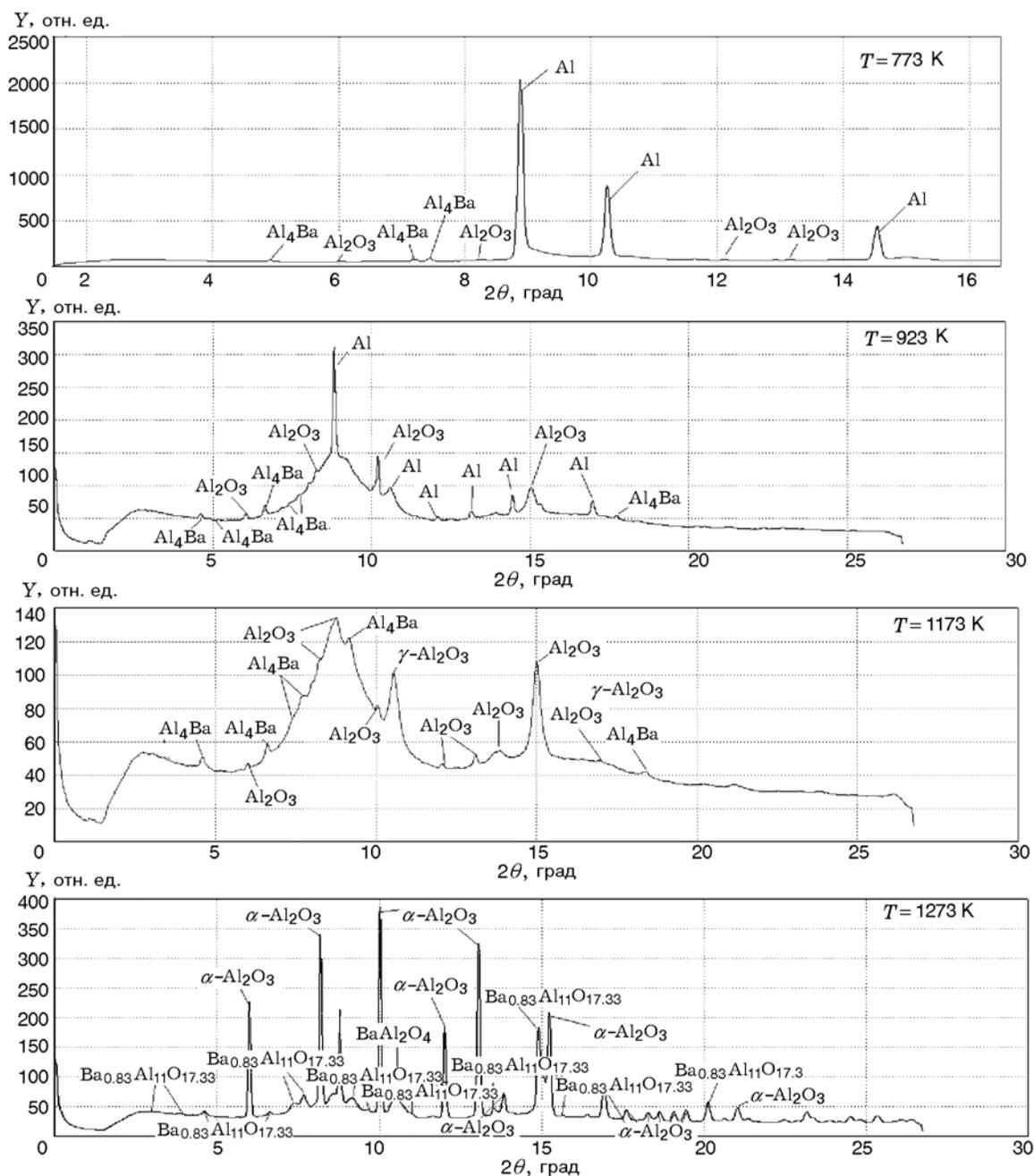


Рис. 4. Дифрактограммы образца, полученные при различных температурах окисления

При последующем росте температуры, как показал анализ фазового состава продуктов окисления рентгенодифракционным методом, возрастает интенсивность максимумов, соответствующих интерметаллиду Al₄Ba (рис. 4,б), который при дальнейшем нагреве окисляется с образованием двойных оксидов BaAl₂O₄ и Ba_{0.83}Al₁₁O_{17.33} (рис. 4,г). Появление продуктов окисления этих фаз в слое, на-

ряду с γ- и α-формами индивидуального оксида алюминия, снижает защитные свойства барьерного слоя, поскольку они имеют разные структуры и физико-механические характеристики. Это подтверждают данные электронной микроскопии исходного порошка и продуктов окисления (рис. 5).

Продукты окисления состоят из осколков полых оболочек оксидов и более мелких

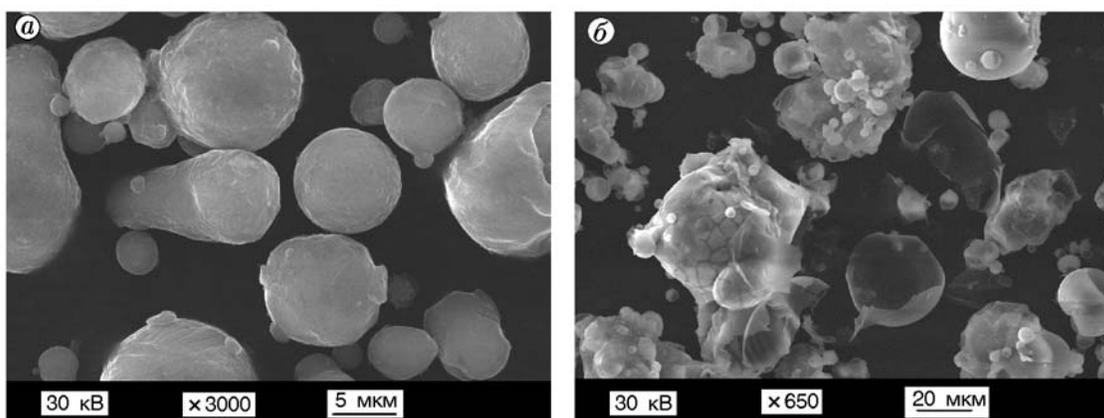


Рис. 5. Морфология частиц порошка Al—Ba:
a — исходный порошок, *б* — окисленный при нагреве до 1 223 К

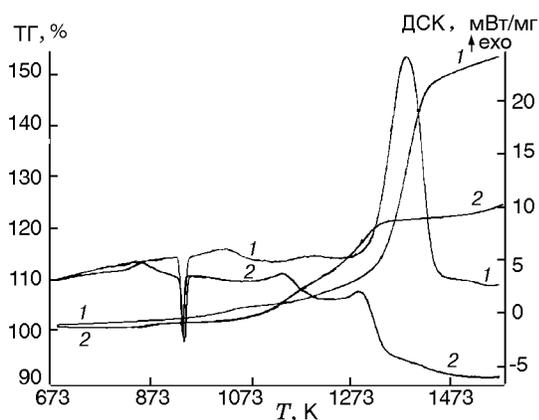


Рис. 6. Результаты анализа методами ТГ и ДСК:
 1 — сплав Al—Ba ($S_{уд} = 0.47 \text{ м}^2/\text{г}$), 2 — Al ($S_{уд} = 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$)

фрагментов. Такая форма облегчает доступ кислорода воздуха к металлической поверхности, что подтверждают результаты термогравиметрического анализа (ТГ) и анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 6).

Сравнение термограмм свидетельствует о том, что до температуры плавления порошок чистого алюминия окисляется энергичнее сплава. Как установлено в [13], это связано со снятием диффузионных ограничений в процессе перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую γ -форму Al_2O_3 , что обеспечивает экзотермический эффект с удельным тепловыделением 237 Дж/г. Далее следуют эндотермические эффекты плавления алюминия и сплава, а при дальнейшем нагреве значительно

эффективнее окисляется порошок сплава. Сразу же после плавления окисление ускоряется, что соответствует экзотермическому эффекту на кривой ДСК, равному 265.1 Дж/г. Затем идет второй этап ускорения окисления, отображаемый на кривой ТГ изменением наклона и появлением нового экзотермического участка, переходящего в большой экзотермический пик, с максимумом тепловыделения при 1383 К. При этом удельное тепловыделение составляет 9026 Дж/г. Суммарное выделение тепла за период нагрева образцов до максимальной температуры (1846 К) для сплава в 8.4 раза выше, чем для порошка алюминия. Максимальная прибыль массы в процессе нагрева порошка Al с удельной поверхностью $0.4 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет 44 % от прибыли при нагреве порошка сплава Al с Ba. Таким образом, легирование алюминия барием увеличивает полноту и скорость окисления алюминия.

Рост активности окисления при температуре выше температуры плавления алюминия вызван увеличением концентрации Ba на поверхности частиц. Учитывая, что в состав соединения Al_4Ba входит 20 ат. % Ba и его концентрация на поверхности составляет 13 ат. %, можно допустить, что после плавления поверхность частиц на 65 % покрыта этим соединением. Это, по аналогии со сплавами Al с редкоземельными металлами [2], приводит к повышению скорости окисления, о чем свидетельствуют экзотермические эффекты на кривой ДСК и перегибы на кривой ТГ. Образующаяся при этом на поверхности частиц пленка продуктов взаимодействия становится разнородной по составу. Оксиды алюминия и бария имеют раз-

личную кристаллическую структуру, что снижает защитные свойства барьерного слоя в момент их образования и возможного взаимодействия между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами РФЭС и рентгенодифракционного анализа с использованием синхротронного излучения исследованы особенности окисления порошка сплава алюминия, содержащего 0.26 ат. % бария, в условиях нагрева в воздушной среде со скоростью 10 К/мин до температуры 1273 К.

Установлено значительное увеличение концентрации Ва в поверхностных слоях частиц порошка. Наряду с этим, результаты фазового анализа продуктов взаимодействия, образующихся непосредственно в ходе окисления, свидетельствуют о том, что неоднородность барьерного слоя на поверхности способствует активизации окисления.

Высокие поверхностная и химическая активность Ва позволяют рекомендовать его в качестве эффективной добавки, модифицирующей характеристики порошков на основе алюминия, используемых в качестве горючего в энергетических конденсированных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В. Г. Влияние легирования на кинетику и механизм окисления порошков сплавов на основе алюминия с редко- и щелочноземельными металлами // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 45–53.
2. Кононенко В. И., Шевченко В. Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
3. Bohdanský I., Šehins H. E., Šurfac I. Tension and density of liquid earthalkaline metals Mg, Ca, Sr, Ba // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1968. — V. 30, N 9. — P. 2331–2337.
4. Lang G. Einfluss von Zusatzelementen und die Oberflächenspannung von flüssigem Reistaluminium // Aluminium (PRD). — 1974. — Bd 50, N 11. — S. 731–734.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник, в 3 т. / под общ. ред. П. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 1. — С. 124–125.
6. Шевченко В. Г., Латош И. Н., Григоров И. А., Чупова И. А., Кочедыков В. А. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al—PЗМ // Расплавы. — 2009. — № 3. — С. 61–68.
7. Быков В. А., Упоров В. Б., Сидоров В. Е., Сон П. Д., Шевченко В. Г. Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al—Ce при высоких температурах // Расплавы. — 2006. — № 6. — С. 19–24.
8. Волкович А. В., Журавлев И. С., Трофимов И. С., Горбачев А. Е. Термодинамические свойства бария в жидких сплавах с алюминием и их прогнозирование для щелочноземельных металлов в других сплавах // Расплавы. — 2008. — № 5. — С. 16–24.
9. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. — Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
10. Shirley D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Phys. Rev. B. — 1972. — V. 5. — P. 4709–4714.
11. Scofield J. H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1976. — V. 8. — P. 129–137.
12. Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentssev N. A., Tolochko B. P., Sheromov M. A., Tsukanov V. M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering // Nucl. Inst. Meth. A. — 2001. — V. 470, N 1-2. — P. 80–83.
13. Шевченко В. Г., Булатов М. А., Кононенко В. И., Чупова И. А., Латош И. Н. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия // Порошковая металлургия. — 1988. — № 2. — С. 1–5.

Поступила в редакцию 16/X 2013 г.