

А.Ю.БАЙМАКОВ, канд. тех. наук, доцент, *lmpa2010@mail.ru*
С.Ю.ПЕТРОВИЧ, заведующий лабораторией, *lmpa2010@mail.ru*
Р.А.СЕЙТЕНОВ, магистр, *lmpa2010@mail.ru*
В.А.ЛИПИН, д-р техн. наук, профессор, *vadim.lipin@km.ru*
А.Л.ШАХМИН, канд. физ.-мат. наук, *alshakhmin@yandex.ru*
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

A.YU.BAYMAKOV, PhD in eng. sc., associate professor, *lmpa2010@mail.ru*
S.YU.PETROVICH, laboratory chief *lmpa2010@mail.ru*
R.A.SEYTENOV, master, *lmpa2010@mail.ru*
V.A.LIPIN, Dr. in eng. sc., professor, *vadim.lipin@km.ru*
A.L.SHAKHMIN, PhD phys.-mat.sc., associate professor, *alshakhmin@yandex.ru*
Saint Petersburg State Polytechnical University

МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ КАК СПОСОБ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ ПОРОШКОВ

Методом рентгеновской электронной спектроскопии исследовалось влияние стронция, висмута и сплава свинца и олова на структуру поверхностных пленок порошков оксида алюминия. Установлено, что легирующие добавки являются поверхностно-активными веществами и концентрируются преимущественно в поверхностном слое, частично окисляясь совместно с алюминием. Образующиеся поверхностные пленки оказывают влияние на потребительские свойства алюминиевых порошков.

Ключевые слова: алюминиевые порошки, легирование, поверхностные пленки, стронций, висмут, олово, свинец.

MICROALLOYING OF ALUMINUM AS THE METHOD OF CHANGING PROPERTIES OF POWDER OXIDATION FILM

The method of x-ray electronic spectroscopy investigated influence of strontium, bismuth and a lead and tin alloy on structure of superficial films of powders of oxide of aluminum. It is established that alloying additives are surface-active substances and concentrate mainly in a blanket, partially being oxidized together with aluminum. Being formed superficial films have impact on consumer properties of aluminum powders.

Key words: aluminum powders, alloying, superficial films, strontium, bismuth, tin, lead.

Алюминий по своим свойствам близок к кислороду, в ряду напряжений занимает область с электроотрицательными металлами. Поэтому он не окисляется на воздухе и в воде. Однако, благодаря своей способности быстро создавать на поверхности надежную защитную пленку, алюминий и сплавы на его основе широко распространены практически во всех областях техники как в компактной, так и в порошковой форме.

При изготовлении порошкового алюминия можно варьировать степень защищенности его частиц. Чаще всего необходимы порошки и изделия из них, хорошо выдерживающие длительное хранение и эксплуатацию без значительного окисления. Однако в отдельных случаях, когда порошки используются как реагент, например, при получении водорода, требуется высокая реакционная способность порош-

ка, т.е. его поверхностная пленка должна иметь пониженные защитные свойства.

От характера поверхностной пленки также зависят физические (адгезия, угол естественного откоса, текучесть, уплотняемость, прессуемость) и специфические свойства алюминиевых порошков (отражательная способность и т.п.); влияние на них в первую очередь достигается направленным изменением свойств поверхностной пленки на частицах.

На крупно-лабораторной распылительной установке (КЛРУ) для проведения исследований влияния добавок на свойства поверхностной пленки были наработаны опытные партии порошков с микролегированием металлическими поверхностно-активными веществами (ПАВ). При кристаллизации алюминиевых частиц атомы таких металлов вытесняются на поверхность, что изменяет химический состав и свойства образующейся на частицах пленки.

Для микролегирования были подобраны металлические ПАВ с низким поверхностным натяжением, низкой температурой плавления и необразующие твердые растворы с алюминием: стронций, висмут и сплав свинца с оловом в соотношении 1:1. Содержание легирующего элемента во всех случаях составляло 0,5 % (по массе). Для исследований методом газовой классификации из получаемого пульверизата извлекали порошки крупностью менее 20 мкм.

Исследование атомного и фазового состава поверхностного слоя частиц порошков проведено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке «Нано-фаб 25» совместного производства NT-MDT (Россия) и SPECS (Германия). Чувствительность анализатора составляет 0,1 %, глубина проникновения при анализе – от 0,5 до 10 нм (в зависимости от материала образца и угла потока фотоэлектронов), площадь анализа 0,1 мм², относительная погрешность определения атомной концентрации 10-15 %.

Поскольку сходство алюминия с кислородом значительно больше, чем у висмута, олова и свинца, то он окисляется в первую очередь, и значит может восстанавливать оксиды легирующих металлов. Как показали

анализы, поверхность частиц состоит из оксидов; в отдельных случаях наблюдается наличие металлических висмута, олова и алюминия. Последнее можно объяснить тем, что в ходе анализа происходил «прожиг» оксидного слоя, поскольку его толщина соизмерима с глубиной анализа, отчего захватывался основной металл.

Результаты анализа алюминиевого порошка с содержанием 0,5 % Sr показали, что поверхность частиц порошка обогатилась им в 14 раз по сравнению с исходным расплавом. Весь стронций окислен, причем 90 % от его общего количества в слое оксидов находится в виде SrAlO₄, имеющем плотную структуру типа шпинели. Поскольку стронций с алюминием образует интерметаллид, можно предположить, что произошло их совместное комплексное окисление непосредственно при кристаллизации.

В алюминиевом порошке, содержащем 0,5 % Bi, поверхностный слой частиц обогатился висмутом ~8,5 раз; более 80 % висмута находится в форме γ -Bi₂O₃, растворенном в γ -Al₂O₃. Эти оксиды имеют одинаковую кристаллическую решетку, но размер ребра куба решетки γ -Bi₂O₃ составляет 1,07 Å. Это значительно меньше, чем у γ -Al₂O₃ – 7,7 Å. Видимо, поэтому поверхностная пленка становится недостаточно плотной и проницаемой для окислителей.

Остальные ~20 % от всего висмута в поверхностной пленке находятся в металлическом состоянии, образуя мелкие включения. Висмут, являясь электроположительным металлом ($E_n = +0,226$ В), образует при контакте с электроотрицательным алюминием ($E_n = -1,66$ В) короткозамкнутую гальваническую пару, вызывающую в водной среде интенсивную коррозию и, соответственно, выделяя водород.

В алюминиевом порошке, содержащем 0,5 % (Pb+Sn), степень обогащения поверхностного слоя свинцом и оловом достигла 10-12 раз. При этом образовались оксиды металлов разной валентности: олово присутствует в виде SnO₂ и SnO в равном соотношении, свинец – преимущественно в виде PbO, алюминий, как обычно, образует Al₂O₃.

Низшие оксиды свинца и олова с оксидом алюминия должны образовывать алюминаты, однако определить это не удалось, так

как эти соединения встречаются редко и в каталоге они отсутствуют. Высшие оксиды этих металлов обычно образуют отдельные кристаллы. Таким образом, оксидный слой в этой пробе не должен иметь плотную сросшуюся массу, как в случае алюминия, легированного Sr, хотя алюминаты олова и свинца, если они образовались, могут создавать непроницаемые участки поверхности.

На чистом алюминии, в зависимости от условий распыления (температуры металла и азота, содержания в нем кислорода), структура оксидной пленки на сферических частицах может меняться от аморфной до полностью кристаллической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2, 3]. При получении проб температура металла была 930 °С, азота – до 400 °С. В таких условиях на поверхности частиц должен был образоваться кристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако, в силу кинетических ограничений роста зародышей, образовалась аморфная матрица с наличием локальных группировок кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ небольшого размера.

Известно, что аморфная оксидная пленка обладает наиболее слабыми защитными свойствами, а наилучшими – пленка с однородной кристаллической фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; появление в кристаллической структуре второй фазы приводит к разрыхлению пленки, уменьшению ее защитных свойств и повышению химической активности порошка [1].

Химическую активность порошков определяли (ГОСТ 6058-73) по количеству водорода, выделившегося при их взаимодействии с жидкостью. В проведенных экспериментах для определения кинетики газовыделения являлась жидкая среда: вместо 20 %-го раствора NaOH использовалась дистиллированная вода. Для создания равных условий в экспериментах смешиванием разных фракций порошков были подготовлены пробы с одинаковой удельной поверхностью 200 м²/кг (контроль по методу газопроницаемости на приборе ПСХ-8А). Эксперименты проводили в дистиллированной воде при температуре 50 и 60 °С. Количество выделившегося водорода измеряли с точностью до 0,1 см³ (рис. 1, 2).

У всех образцов сразу после установления контакта с водой наблюдалось макси-

мально интенсивное, но быстро завершающееся взаимодействие. Это объясняется повреждениями в пленке, образовавшимися при кристаллизации, и последующим быстрым «залечиванием» этих дефектов продуктами реакции, в основном гидроксидом алюминия.

На следующей стадии характер взаимодействия у разных сплавов в зависимости от структуры пленки оксидов был различен.

Алюминий, легированный стронцием из-за присутствия на его поверхности бездефектной плотной, непроницаемой для воды и встречной диффузии ионов алюминия пленки шпинели, становится пассивным, выделяя только вначале немного водорода.

Алюминий, легированный висмутом, наоборот, проявляет высокую активность на всем протяжении взаимодействия. Вначале, как у всех образцов, наблюдается пик на графике зависимости скорости от времени, но в дальнейшем процесс идет практически с постоянной скоростью. Это связано с наличием металлического висмута и рыхлой структурой поверхностного слоя. Повышение температуры всего на 10 °С заметно увеличивает скорость только в начальный период, в дальнейшем следует постепенное уменьшение интенсивности взаимодействия, видимо, за счет значительного увеличения толщины слоя продуктов реакции.

Алюминий, легированный сплавом свинца с оловом, значительно менее активен, чем легированный висмутом, и даже, чем чистый алюминий. После начального интенсивного взаимодействия наблюдается индукционный период, по окончании которого скорость постоянно, но незначительно, увеличивается. Видимо, слой оксидов оказывает заметное препятствие для проникновения воды в зону реакции, но полностью не изолирует металл, как в случае со стронцием. Со временем он даже постепенно становится более проницаем.

Нелегированный алюминий проявляет значительную активность по отношению к воде только после индукционного периода. Хотя количество выделяемого водорода намного меньше, чем в случае легирования висмутом, но скорость после индукционного периода весьма возрастает, достигая показателя,

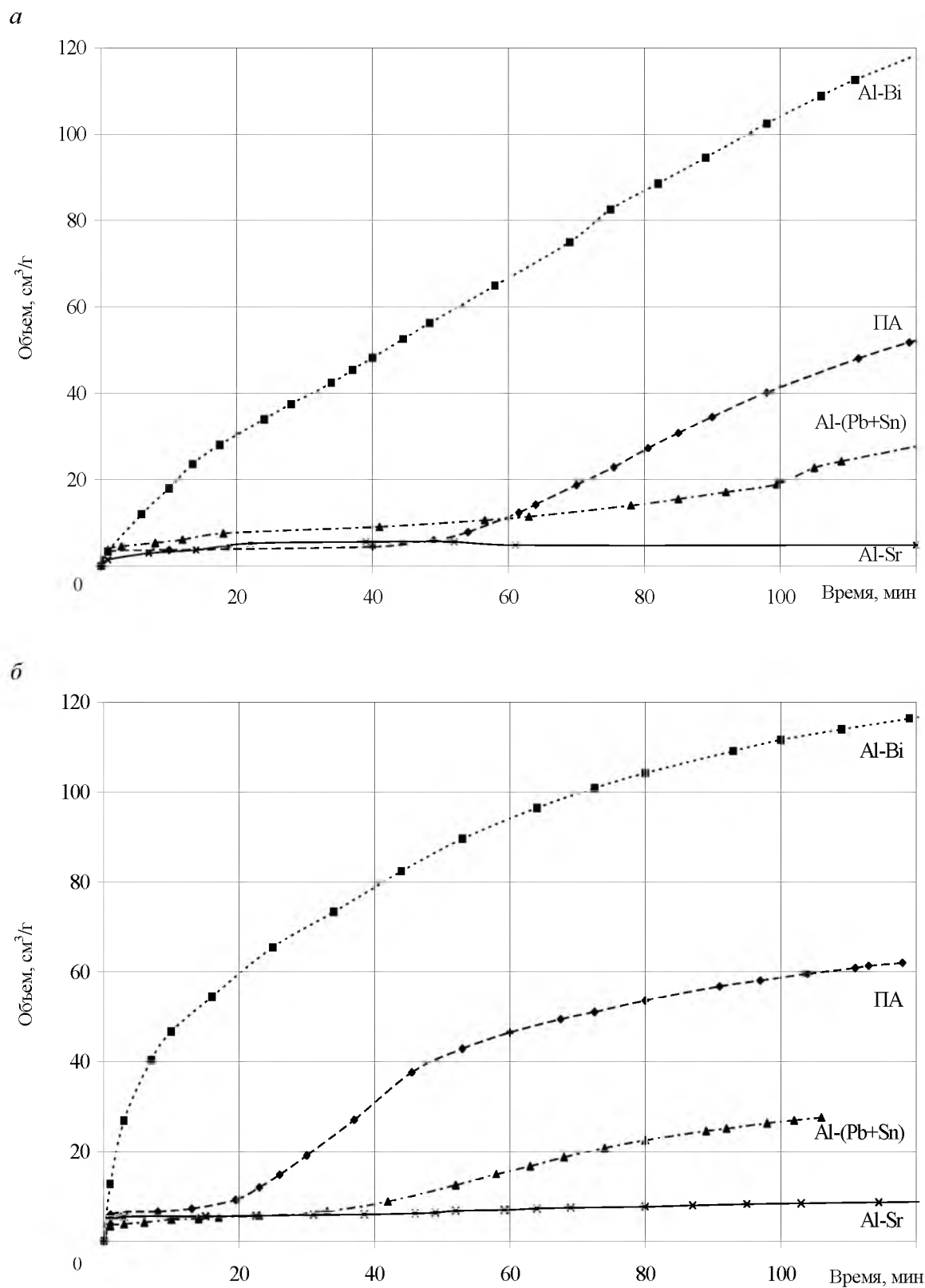


Рис.1. Зависимость количества выделившегося водорода от времени при 50 °С (*a*) и 60 °С (*б*)

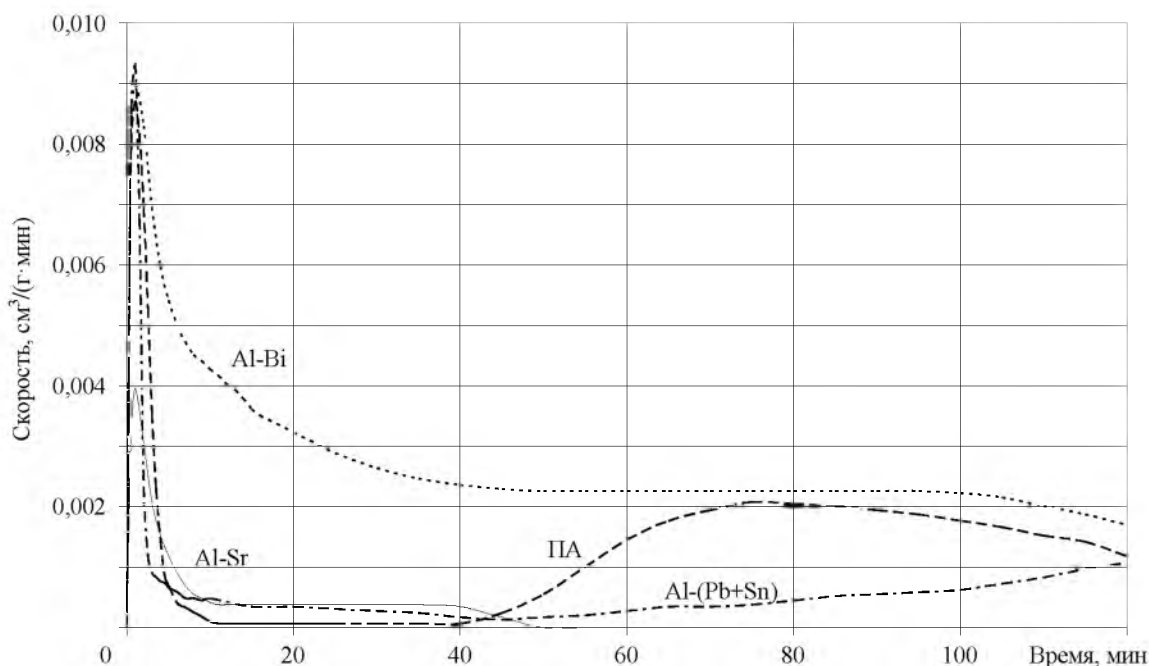


Рис.2. Зависимость скорости выделения водорода от времени при 50 °C

полученного при анализе порошка Al-Bi: графики количества выделяющегося водорода во времени (рис.1) идут параллельно, и кривые скоростей при 50 °C совпадают (рис.2).

Анализ результатов кинетики взаимодействия микролегированных порошков с водой показал возможность влияния на структуру и свойства защитной пленки на поверхности частиц. Для изготовления изделий из порошков, предназначенных для длительной службы во влажной среде, наиболее подходит порошок, легированный стронцием.

Для получения водорода в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания можно рекомендовать алюминиевый порошок, легированный висмутом или, если требуется длительное время работы и небольшой объем газа, например, для электрохимических источников тока, легированный свинцом и оловом.

При решении задач с использованием алюминиевого порошка для определенных целей необходимо подбирать легирующую добавку экспериментальным путем.

Выводы

1. Свойства поверхностной пленки алюминиевого порошка можно менять микролегированием исходного металла поверхностно-активными добавками.

2. Наиболее плотную непроницаемую поверхностную пленку типа шпинели имеет микролегированный стронцием алюминиевый порошок, изделия из которого водостойки.

3. Наиболее реакционноспособным в водной среде является алюминиевый порошок, микролегированный висмутом. В поверхностной пленке такого порошка присутствует металлический висмут, являющийся электроотрицательным металлом. Вместе с алюминием он создает короткозамкнутый гальванический микроэлемент. Такой порошок может использоваться для получения большого объема водорода.

4. Микролегирование сплавов свинца с оловом снижает реакционную способность алюминиевого порошка, но не создает полной защиты от коррозии. Такой порошок может служить длительное время, равномерно выделяя водород, например, для химических источников тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние фазового состава поверхностной оксидной пленки на взаимодействие порошков алюминия с водой / В.В.Жилинский, В.К.Щербаков, А.К.Локенбах, Р.Ю.Абеле // Совершенствование процессов литья и обработки алюминия и производства кремния: Сб. трудов. ВАМИ. Л., 1985. С.45-49.
2. Физико-химические свойства и реакционная способность распыленных алюминиевых порошков повышенной дисперсности / В.К.Щербаков, А.К.Локенбах, А.Х.Мурниеце и др. // Разработка новых технологических процессов для заводов алюминиевой промышленности: Сб. трудов. ВАМИ. Л., 1991. С.94-99.
3. Щербаков В.К. Структура и формирование оксидной и металлической фаз распыленных алюминиевых порошков / В.К.Щербаков, А.К.Локенбах, Н.А.Запорина // Совершенствование технологии литья, обработки алюминия, производства кремния и порошков: Сб. трудов. ВАМИ. Л., 1992. С.52-57.

REFERENCES

1. Zhilinskiy V.V., Scherbakov V.K., Lokenbah A.K., Abele R.Yu. Outer oxide film phase composition influence on interreacting aluminium powders with water // Development of casting technique, aluminum treatment and generation of silicium: Collected papers. Leningrad, 1985. P.45-49.
2. Scherbakov V.K., Lokenbah A.K., Murnietse A.H. et al. Physical-chemical properties and reactive capacity of sprayed aluminium powder of increased degree of dispersion // Developing of new manufacturing methods for aluminium factories: Collected papers. Leningrad, 1991. P.94-99.
3. Scherbakov V.K., Lokenbah A.K., Zaporina N.A. Structure and formation of oxide and metal constituent of sprayed aluminium powder // Development of casting technique, aluminum treatment and generation of silicium and powder: Collected papers. Leningrad, 1992. P.52-57.