

УДК 620.181

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА****О.Б. Назаренко, Ю.А. Амелькович,
А.И. Сечин, С.Ю. Назаренко****Томский политехнический университет
E-mail: olganaz@tpu.ru****Назаренко Ольга Брони-
славовна**, д-р техн. наук,
профессор кафедры экологии
и безопасности жизнедея-
тельности Института нераз-
рушающего контроля ТПУ.

E-mail: olganaz@tpu.ru

Область научных интересов:
физико-химические свойства
нанопорошков, электриче-
ский взрыв проводников.**Амелькович Юлия Алек-
сандровна**, канд. техн. наук,
доцент кафедры экологии и
безопасности жизнедея-
тельности Института нераз-
рушающего контроля ТПУ.

E-mail: amely@tpu.ru

Область научных интересов:
физика и химия нанопорош-
ков и наноматериалов, горе-
ние нанопорошков металлов,
синтез керамических мате-
риалов сжиганием порошков
металлов в воздухе.**Сечин Александр Ивано-
вич**, д-р техн. наук, профес-
сор кафедры экологии и безо-
пасности жизнедеятельности
Института неразрушающего
контроля ТПУ.

E-mail: auct-68@Yandex.ru

Область научных интересов:
анализ пожаро- и взрыво-
опасных свойств веществ,
определение критериев опас-
ности обрабатываемых в техно-
логическом оборудовании ве-
ществ.**Назаренко Светлана Юрь-
евна**, студентка кафедры
прикладной физики Физико-
технического института ТПУ.
E-mail: svetanz@mail.ruОбласть научных интересов:
прикладная физика, матема-
тическое моделирование.

Исследована термическая устойчивость нанопорошков алюминия и железа, полученных электрическим взрывом проводников, при нагревании в воздухе. Показано, что нанопорошки металлов даже после длительного хранения продолжают оставаться чрезвычайно активными, что предопределяет необходимость разработки мероприятий по безопасному обращению с ними. Устойчивость наночастиц металлов к окислению зависит от состояния защитного поверхностного оксидно-гидроксидного слоя и определяется условиями получения нанопорошков и длительностью хранения. Параметры, характеризующие термическую активность, могут быть использованы для диагностики пожароопасности металлов в нанодисперсном состоянии.

Ключевые слова:

Нанопорошки, металлы, термическая устойчивость, пожароопасные характеристики.

Введение

В связи с увеличением объемов производства нанодисперсных материалов и расширением областей их применения актуальной становится проблема обеспечения безопасности при производстве, хранении, транспортировке и переработке нанопорошков (НП) металлов. НП металлов получают разными методами. Электрический взрыв проводников (ЭВП) является одним из основных методов, позволяющих получать НП металлов в коммерческих масштабах. Это неравновесный процесс, при котором материал проводника нагревается и диспергируется под действием импульсного электрического тока [1].

НП металлов, полученные методом ЭВП, являются пирофорными, они способны к самовоспламенению при контакте с воздухом. Стабилизация ультрадисперсных порошков в воздухе возможна путём создания оксидно-гидроксидной защитной оболочки на частицах после их получения медленным напуском воздуха в разрядную камеру. При пассивировании происходит дрейф электронов от металла к окислителю, образуется несколько монослоев оксида алюминия [2]. В результате адсорбции паров воды протоны, которые образуются при диссоциации воды, диффундируют через оксидный

слой к поверхности раздела «металл–оксид», а на поверхности оксидного слоя образуются гидроксооксидные слои. Толщина оксидно-гидроксидных оболочек наночастиц электровзрывных НП Al

составляет от 2 до 8 нм, а массовое содержание оксида алюминия может превышать 10 % [2]. Пассивированные порошки относительно устойчивы к окислению при хранении.

Электровзрывные НП металлов, по сравнению с НП, полученными другими методами, более устойчивы к окислению и спеканию при комнатной температуре, при нагревании они характеризуются высокой химической и диффузионной активностью, что связано с метастабильным состоянием наночастиц. Характерной особенностью электровзрывных НП также является эффект саморазогрева, приводящий к окислению и горению НП в режиме теплового взрыва. С высокой химической активностью НП металлов связана их повышенная пожароопасность. Поэтому изучение химической активности и устойчивости порошков к окислению представляет практический интерес в плане обеспечения безопасности производств по получению и использованию нанодисперсных металлов.

Целью данной работы являлось исследование термической устойчивости НП алюминия (НП Al) и железа (НП Fe) при нагревании в воздухе.

Методика экспериментальных исследований

НП Al были получены методом электрического взрыва проводников [1, 3–5] в водороде (H_2), аргоне (Ar) и в смеси аргона с азотом (Ar+N₂), НП Fe получен в среде аргона. Все исследованные НП хранились в воздухе в течение длительного времени: НП Al (H_2) – 27 лет, НП Al (Ar), НП Al (Ar+N₂) и НП Fe – 10 лет.

Для тестирования термической устойчивости НП использовали совмещенный термоанализатор ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600 в режиме линейного нагрева (10 °С/мин) в атмосфере воздуха в интервале температур 20...1000 °С. Для всех исследованных образцов определены такие параметры химической активности, как температура начала окисления, прирост массы, тепловые эффекты [6, 7]. Фазовый состав порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «Shimadzu» XRD-7000. Размер и форму частиц анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000. Для записи ИК-спектров в области 4000...400 см⁻¹ использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) в НП Al (H_2) и НП Al (Ar) присутствует только фаза металлического алюминия (рис. 1), фазы оксидов при помощи РФА не фиксируются, что связано с их рентгеноаморфностью. НП Al (Ar+N₂) содержит две кристаллические фазы: металлический алюминий (85 %) и нитрид алюминия (25 %). В НП Fe присутствует фаза металлического железа (рис. 1).

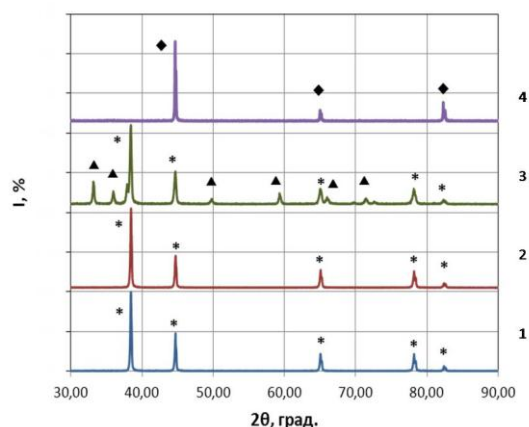


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков: НП Al (H_2) – 1, НП Al (Ar) – 2, НП Al (Ar+N₂) – 3, НП Fe – 4

По данным электронной микроскопии (рис. 2) исследуемые НП Al являются полидисперсными системами. В НП Al (H_2) и НП Al (Ar) (рис. 2, а, б) присутствуют частицы как микрометрового диапазона (~ 10 мкм), так и нанометрового. Форма крупных частиц близка к сферической с гладкой поверхностью, имеются отдельные агломераты частиц. Форма частиц НП Al (Ar+N₂) также близка к сферической (рис. 2, в). Использование добавки к аргону химически активного газа азота при получении НП Al повышает дисперсность, приводит к формированию на поверхности частиц нитрида алюминия и уменьшению содержания металлического алюминия. Мелкая фракция частиц НП Al (Ar+N₂), вероятно, состоит из нитрида алюминия. Предполагается, что защитной пленкой в этом случае также является оксид алюминия, так как образующийся в процессе ЭВП на поверхности частиц нитрид алюминия окисляется и гидролизуется при пассивировании [2]. Исследуемый НП Fe характеризуется высокой дисперсностью с частицами сферической формы (рис. 2, г).

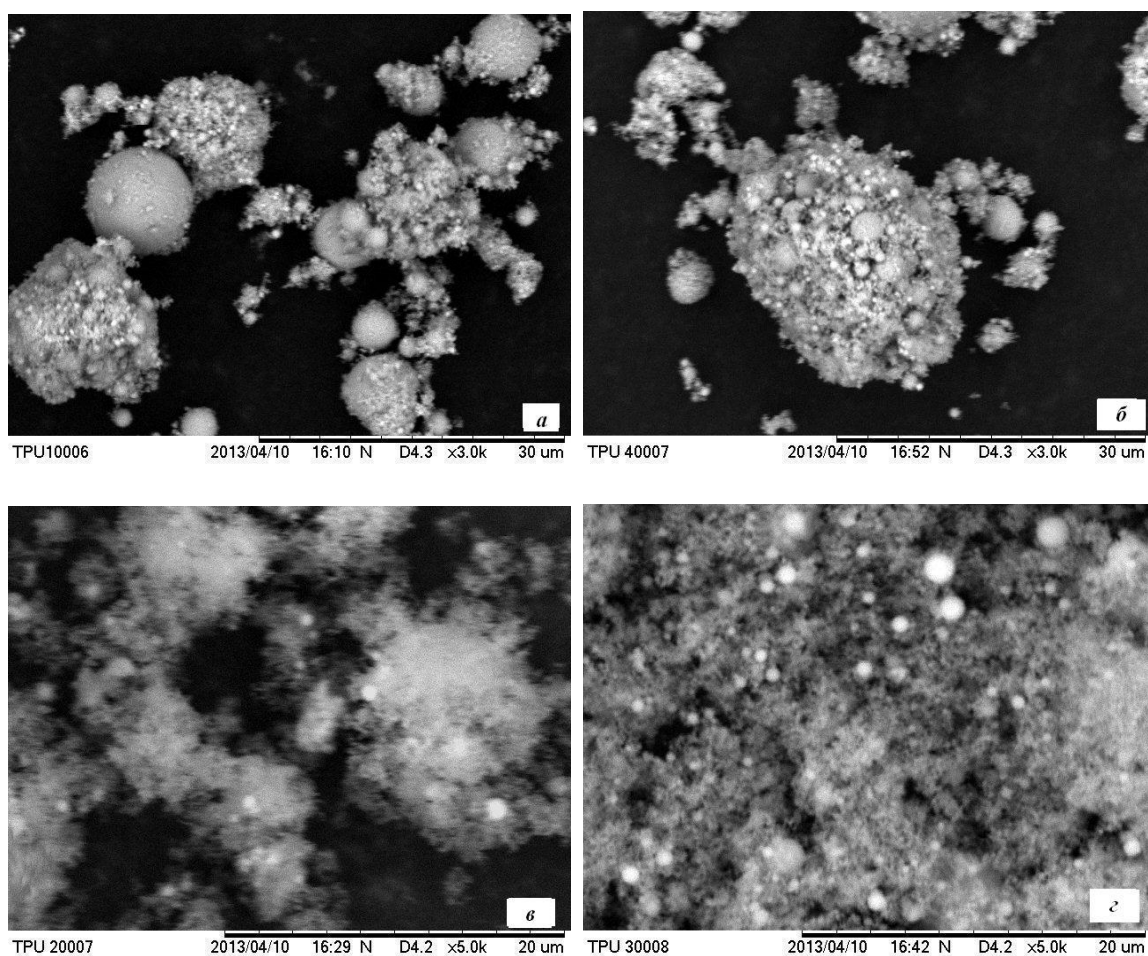


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошков: а) Al (H_2); б) Al (Ar); в) Al (Ar+N₂); г) Fe

По термогравиметрической зависимости (рис. 3) видно, что при нагревании в воздухе образцов НП Al происходит десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц до 3 мас. %. Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы и выделение теплоты. Интенсивное окисление образцов НП Al в воздухе начинается ниже стандартной температуры плавления алюминия (660 °C) и протекает в две стадии для НП Al (H_2) и НП Al (Ar+N₂) (рис. 3, а, в). Наличие двух максимумов тепловыделения связано с бимодальным распределением частиц по диаметру и окислением сначала фракции более мелких частиц, а затем – более крупной. НП Al (Ar) при нагревании в воздухе проявляет более высокую активность (рис. 3, б): увеличение скорости роста массы происходит резко, а выделение теплоты носит взрывоподобный характер.

Окисление НП Fe протекает в три стадии с максимумами при 371, 560 и 631 °С, переход между стадиями выражен нечетко. Стадийность процессов окисления НП связана с полимодальным распределением частиц по диаметру. Параметры химической активности исследуемых НП, необходимые для оценки устойчивости к окислению, представлены в таблице.

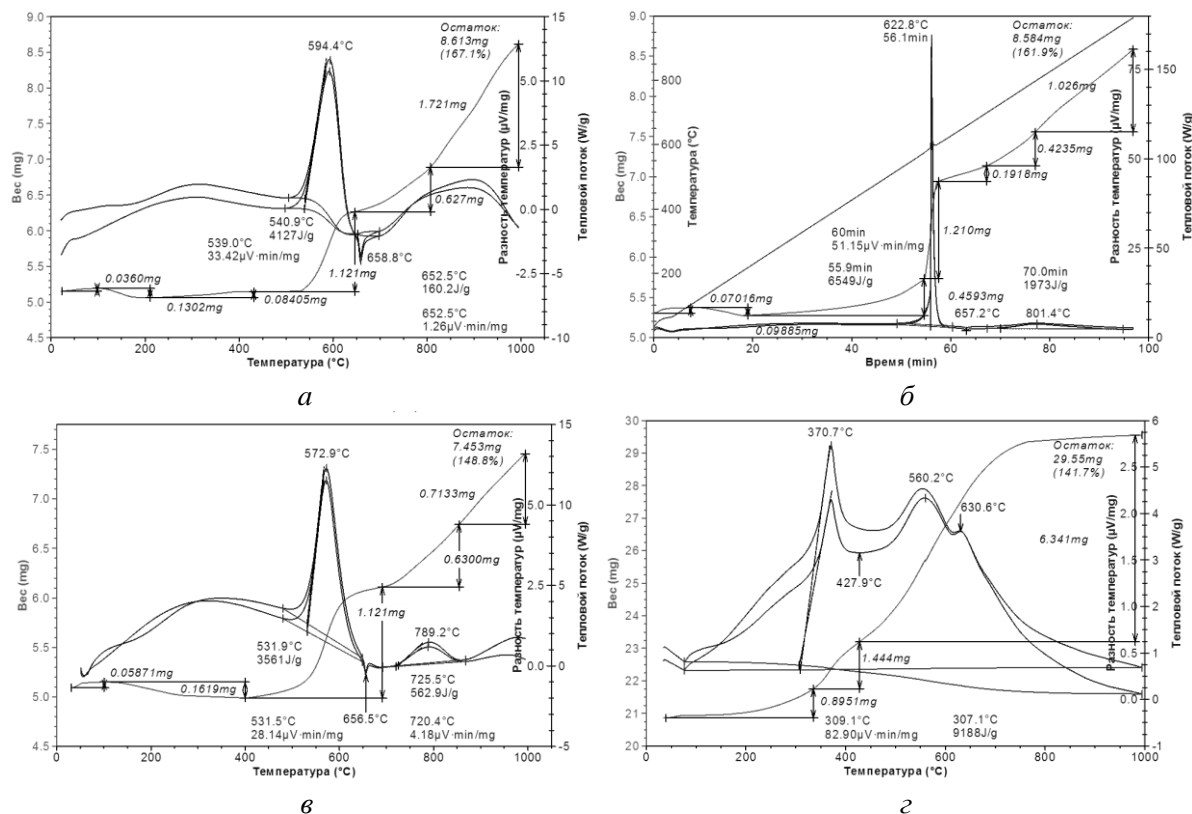


Рис. 3. Термограммы нанопорошков алюминия, полученных в среде: а) водорода; б) аргона; в) смеси аргона с азотом; г) нанопорошка железа

Таблица. Параметры химической активности электровзрывных нанопорошков

НП	Температура начала окисления, °С	Прирост массы по ТГ, %	Удельный тепловой эффект, Дж/г
Al (H ₂)	542	67,1	4127
Al (Ar)	510	61,9	6549
Al (Ar+N ₂)	531	48,8	3561
Fe	180	61,9	9188

Результаты термического анализа показали, что даже после длительного хранения нанодисперсные металлы остаются достаточно активными при нагревании, что объясняется наличием защитных оксидно-гидроксидных оболочек. Состояние защитного поверхностного слоя наночастиц металлов можно оценить с помощью ИК-спектроскопических исследований.

В ИК-спектрах НП Al (рис. 4) присутствуют колебания ОН-связей в области 3000...3700 см⁻¹, в большей степени проявляющиеся в спектрах образцов НП Al (H₂) и Al (Ar+N₂). Интенсивная полоса поглощения для образцов НП Al (H₂) и Al (Ar) при ~935 см⁻¹ соответствует деформационному колебанию Al-OH. Полосы поглощения в области 420...560 см⁻¹ обусловлены колебаниями Al-O. Полоса поглощения 755 см⁻¹ в спектре образца НП Al (H₂) характерна для тетраэдрически координированного алюминия в составе γ-Al₂O₃. Образец НП Al (Ar+N₂) содержит в своем составе нитрид алюминия, что

подтверждается полосой поглощения при 675 см^{-1} . Полосы поглощения $1430\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют об образовании карбонатных структур в результате хемосорбции CO_2 на поверхности наночастиц.

Согласно [2, 8, 9] при обычных условиях на поверхности наночастиц алюминия формируется защитный рентгеноаморфный оксидно-гидроксидный слой, в состав которого входят гидроксиды: байерит $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, бемит $\gamma\text{-AlOOH}$. При длительном хранении протекает медленный процесс кристаллизации аморфных фаз, в результате которого, предположительно, аморфные гидроксиды кристаллизуются в низкотемпературную модификацию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

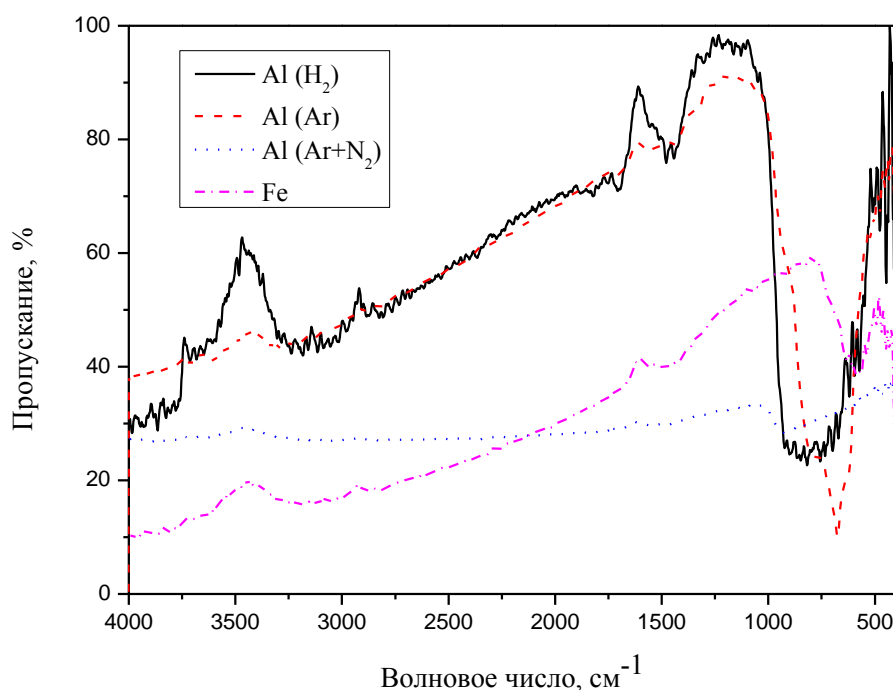


Рис. 4. ИК-спектры нанопорошков алюминия и железа

Поверхностный слой частиц НП Fe содержит, возможно, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10], что проявляется на ИК-спектре полосами поглощения при 447 и 631 см^{-1} . Полосы поглощения в области $460\text{--}640\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями Fe-O-Fe. Полоса поглощения при 3200 см^{-1} характерна для связи Fe-O-OH, а при 3766 см^{-1} принадлежит поверхностным OH-группам. Как и в случае НП Al, на поверхности частиц НП Fe образуются карбонатные структуры ($1430\text{--}1480\text{ см}^{-1}$) вследствие хемосорбции CO_2 .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют судить о процессах, происходящих на поверхности частиц нанодисперсных металлов при их длительном хранении.

Заключение

Для электровзрывных нанопорошков алюминия и железа, полученных методом электрического взрыва проводников в газовых средах и хранившихся в воздухе в течение длительного времени, определены такие параметры активности, как температура начала окисления, прирост массы, тепловые эффекты. Нанопорошки металлов даже после длительного хранения в воздухе продолжают оставаться чрезвычайно активными, что определяет необходимость разработки особых мероприятий при обращении с ними. Показано, что термическая устойчивость нанопорошков зависит от условий получения и пассивирования.

Исследования термической устойчивости нанопорошков металлов и закономерностей их окисления при нагревании в воздухе могут стать основой для разработки мероприятий по безопасному обращению с нанодисперсными металлами.

Работа выполнена в рамках реализации межинститутского исследовательского проекта ТПУ 2013 года, а также при поддержке грантов ФЦП ГК № 16.552.11.7063 и № 14.518.11.7017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.
2. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
3. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68–70.
4. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Толбанова Л.О. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 31–35.
5. Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Влияние добавок активного газа на дисперсность электровзрывных нанопорошков металлов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 10. – С. 25–29.
6. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
7. Назаренко О.Б. Особенности диагностики электровзрывных нанопорошков металлов // Контроль. Диагностика. – 2012. – № 11. – С. 42–45.
8. Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Львов О.В. и др. Состав и структура оксидно-гидроксидной оболочки на частицах нанопорошка алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 19–23.
9. Коршунов А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании на воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 5–11.
10. Коршунов А.В. Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании на воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 5–11.

Поступила 28.06.2013 г.