

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

*Ю.А. Амелькович, к.т.н., доц., О.Б. Назаренко, д.т.н., проф., А.И. Сечин, д.т.н., проф.,  
К.О. Фрянова, студ.*

*Томский политехнический университет  
634050, г. Томск пр. Ленина, 30, тел. (3822) 56-36-98  
E-mail: amely@tpu.ru*

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. Одним из основных методов, позволяющих получать НП металлов в коммерческих масштабах, является электрический взрыв проводников (ЭВП). Это неравновесный процесс, при котором материал проводника нагревается и диспергируется под действием импульсного электрического тока [1, 2].

НП металлов, полученные методом ЭВП, являются пирофорными, они способны к самовоспламенению при контакте с воздухом [3]. Стабилизация ультрадисперсных порошков в воздухе возможна путём создания оксидно-гидроксидной защитной оболочки на частицах после их получения медленным напуском воздуха в разрядную камеру [3]. Пассивированные порошки относительно устойчивы к окислению при хранении их в условно герметичной таре.

Известно, что 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 [4]. Поэтому изучение термической устойчивости порошков при их нагревании представляет практический интерес как в плане обеспечения безопасности производств по получению и использованию нанодисперсных металлов, так и для классификации и маркировки НП металлов как опасного груза. Не менее важно, с точки зрения безопасности, знать, как быстро нанодисперсные металлы теряют свои уникальные свойства.

Целью данной работы являлось исследование влияния времени хранения на термическую устойчивость НП алюминия (НП Al), железа (НП Fe) и меди (НП Cu) при нагревании в воздухе и скорость распространения пламени по нанодисперсным металлам.

### **Материалы и методики экспериментов**

НП Al были получены методом электрического взрыва проводников [1, 2] в аргоне (Ar) и в смеси аргона с азотом (Ar+N<sub>2</sub>), НП Fe получен в среде аргона, НП Cu – в среде аргона и углекислого газа (CO<sub>2</sub>). Все исследованные НП хранились в условно герметичной таре в течение 10 лет.

Для диагностики устойчивости НП к окислению при нагревании 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 [3, 5, 6]. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра «Shimadzu» XRD-7000. Размер и форму частиц анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 и растрового электронного микроскопа JSM-5500.

Оценка скорости распространения пламени в насыпном слое порошков проводилась согласно ГОСТ 10433-88 «Скорость распространения пламени. Приложение 5» и заключалась в создании заданной конфигурации и размеров насыпного слоя исследуемого материала, его зажигания и определения скорости перемещения фронта пламени.

### **Результаты и обсуждение**

**Нанопорошки алюминия.** Согласно данным РФА в НП Al, полученном с помощью ЭВП в среде аргона, присутствует только фаза металлического алюминия (рис. 1, а). Фазы оксидов, составляющих образованную при пассивировании защитную оболочку, при помощи РФА не фиксируются, что связано с их рентгеноаморфностью. НП Al, полученный в среде аргона и азота, содержит две кристаллические фазы: металлический алюминий (~85 %) и нитрид алюминия (~25 %) (рис. 1, б).

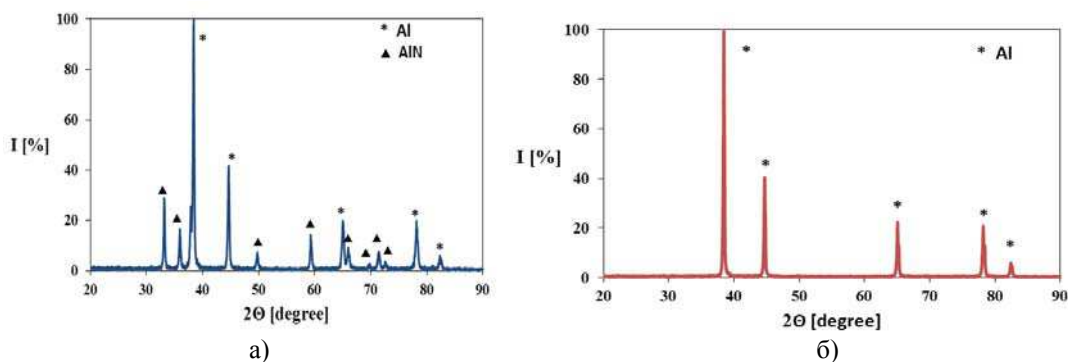


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы нанопорошков алюминия, полученных в среде аргона (а) и в смеси аргона с азотом (б)

По данным электронной микроскопии (рис. 2) исследуемые НП Al являются полидисперсными системами. В НП Al (Ar) (рис. 2, а) присутствуют частицы как микрометрового диапазона (~10 мкм), так и нанометрового. Форма крупных частиц близка к сферической с гладкой поверхностью, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Форма частиц НП Al (Ar+N<sub>2</sub>) также близка к сферической (рис. 2, б). Использование добавки к аргону химически активного газа азота при получении НП Al повышает дисперсность, приводит к формированию на поверхности частиц тугоплавкого соединения нитрида алюминия, снижающего агломерацию частиц и их спекание. Мелкая фракция частиц НП Al (Ar+N<sub>2</sub>), 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 [3].

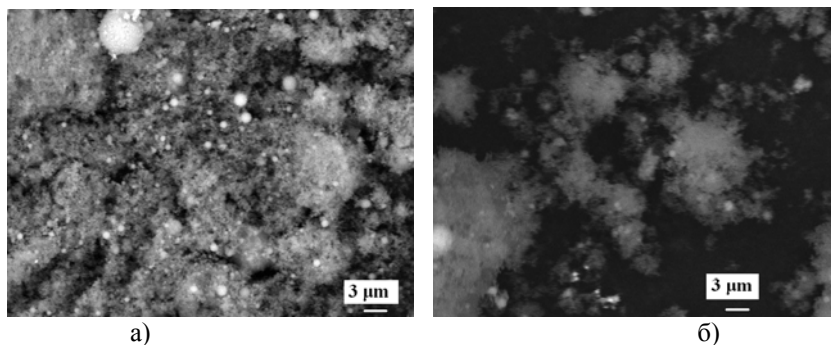


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошков алюминия, полученных в среде аргона (а) и в смеси аргона с азотом (б)

**Нанопорошок железа.** По данным РФА в НП Fe присутствует фаза металлического железа (рис. 3, а). Оксидный слой на поверхности частиц НП Fe является рентгеноаморфным.

По данным электронной микроскопии (рис. 3, б) исследуемый НП Fe характеризуется высокой дисперсностью. Форма частиц близка к сферической с гладкой поверхностью.

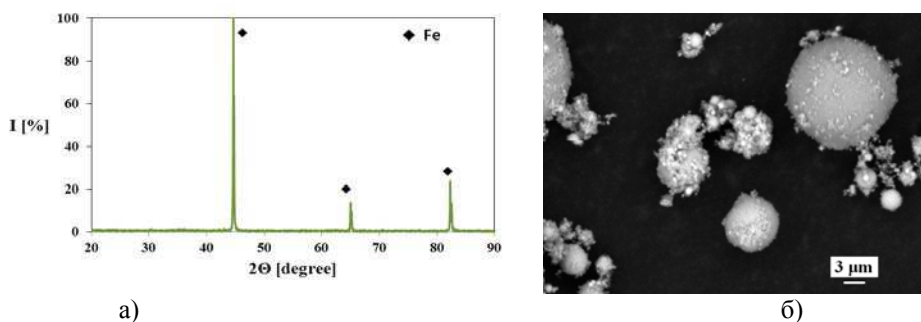


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) нанопорошка железа

**Нанопорошки меди.** Анализ рентгенодифрактограмм продуктов электрического взрыва медных проводников (рис. 4) показал наличие в составе исследуемых порошков меди и оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , из которых состоит оксидный слой частиц. Для образца НП Cu, полученного в среде  $\text{CO}_2$ , характерно наличие большего количества оксида меди  $\text{CuO}$ , чем для НП Cu, полученного в среде аргона. Форма частиц НП меди близка к сферической с гладкой поверхностью (рис. 5).

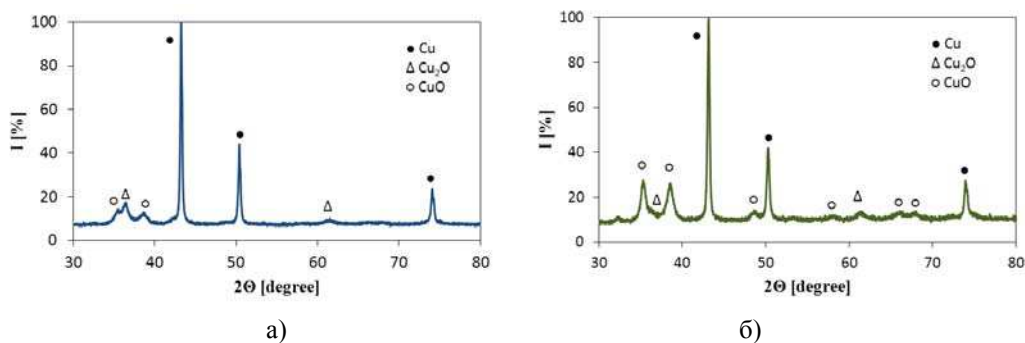


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы нанопорошков меди: НП Cu (Ar) – а, НП Cu ( $\text{CO}_2$ ) – б

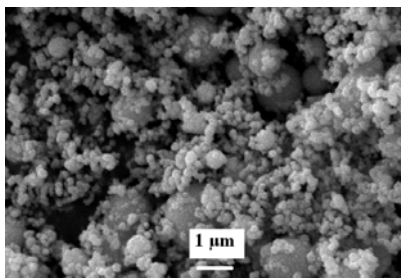


Рис. 5. Микрофотография нанопорошка меди, полученного в аргоне

**Параметры термической устойчивости нанопорошков.** При нагревании в воздухе НП Al происходит десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~2,5–3 мас. %), заметная по кривой ТГ. Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы (ТГ) и выделение теплоты (ДТА). Интенсивное окисление НП Al (Ar) и НП Al ( $\text{Ar}+\text{N}_2$ ) в воздухе начинается ниже стандартной температуры плавления алюминия ( $660\text{ }^\circ\text{C}$ ) и протекает в одну стадию для НП Al (Ar) и в две стадии для НП Al ( $\text{H}_2$ ) и НП Al ( $\text{Ar}+\text{N}_2$ ) (рис. 6). 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: увеличение скорости роста массы происходит резко, а выделение теплоты носит взрывоподобный характер. Температура начала окисления изучаемых образцов составляла  $510\text{ }^\circ\text{C}$  для НП Al (Ar) и  $531\text{ }^\circ\text{C}$  для НП Al ( $\text{Ar}+\text{N}_2$ ). Максимальная температура образцов при окислении составляла  $623$  и  $573\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно.

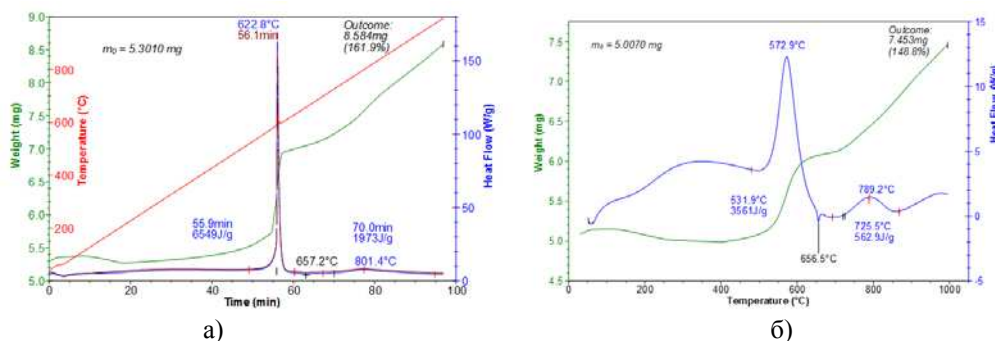


Рис. 6. Термограммы нанопорошков алюминия, полученных в среде аргона (а) и в смеси аргона с азотом (б)

При нагревании до 660 °С масса образца НП Al (Ar) увеличилась на 30,8 %, при этом протекало одновременно два конкурирующих процесса: окисление алюминия и спекание наночастиц в крупные агломераты. С 660 до 1000 °С алюминий окисляется в виде крупных агломератов: прирост массы в этот период составил 31,1 %. Степень окисленности составила 61,9 %. Удельный тепловой эффект для НП Al (Ar) составил 6549 Дж/г.

Масса образца НП Al (Ar+N<sub>2</sub>) при нагревании до 660 °С увеличилась на 21,9 %, прирост массы при нагревании с 660 до 1000 °С составил 26,9 %. Несмотря на то, что химическая реакция нитридообразования в процессе получения нанопорошка привела к высокой дисперсности, наличие нитрида алюминия в данном образце привело к уменьшению содержания алюминия и меньшему тепловому эффекту – 3561 Дж/г, по сравнению с НП Al (Ar), степень окисленности для данного образца составила 48,8 %.

Окисление НП Fe протекает в три стадии с максимумами при 371, 560 и 631 °С, причем переход между стадиями выражен не четко (рис. 7). Стадийность процессов окисления НП Fe связана с полимодальным распределением частиц по диаметру и окислением сначала фракции более мелких частиц, а затем – более крупной. Температура начала окисления составила 180 °С. Степень окисленности составила 41,7 %, удельный тепловой эффект – 9188 Дж/г.

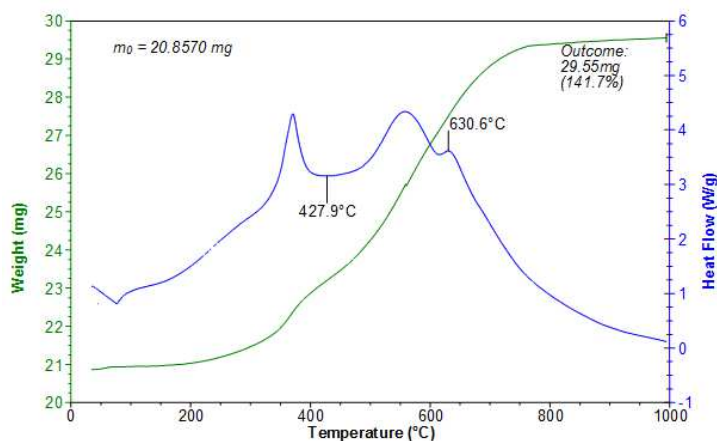


Рис. 7. Термограмма нанопорошка железа

**Оценка скорости распространения пламени в насыпном слое.** Значения скорости распространения пламени следует применять при разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов в соответствии с требованиями национальных стандартов. По величине скорости проводится категорирование вещества, в том числе нанопорошков металлов, как опасного груза [8-10].

Результаты определения значения скорости распространения пламени в насыпном слое представлены в табл. Для сравнения показаны данные, полученные 10 лет назад (без фактора времени). Очевидно, что качественные изменения в исследуемых образцах за прошедший период привели к небольшому увеличению как протяженности фронта пламени, так и его линейной скорости.

Таблица 2

Скорость распространения пламени в насыпном слое для образцов нанодисперсных металлов

| № п/п | Наименование вещества   | Определение скорости распространения пламени |                      |                         |                      |
|-------|-------------------------|--|----------------------|-------------------------|----------------------|
|       |                         | Протяженность фронта, мм                     |                      | Линейная скорость, мм/с |                      |
|       |                         | Без фактора времени                          | С временным фактором | Без фактора времени     | С временным фактором |
| 1.    | Al (Ar)                 | 24–25  | 27–28                | 4,42                    | 4,35                 |
| 2.    | Al (Ar+N <sub>2</sub> ) | 10–10,5                                      | 11–11,7              | 12,76                   | 12,82                |
| 3.    | Fe                      | 18–18,5                                      | 19–19,5              | 2,0                     | 2,1                  |

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

- установленная классификация и маркировка нанодисперсных металлов как опасных грузов (отнесение к классу, подклассу, категории и группе) в зависимости от вида и степени опасности груза – не меняется со временем;
- временной фактор не повлиял на критерии при отнесении грузов к опасным и не изменил их маркировку, в том числе при поставке на экспорт.

#### **Заключение**

Для нанопорошков алюминия, железа и меди, полученных методом электрического взрыва проводников и хранившихся в воздухе длительное время, определены параметры химической активности: температура начала окисления, прирост массы, тепловые эффекты. Термическая устойчивость нанопорошков металлов зависит от способа получения и пассивирования. НП металлов даже после длительного хранения в воздухе продолжают оставаться чрезвычайно активными, что является положительным фактором как для производителя, так и для потребителя.

Исследования термической устойчивости нанопорошков металлов и закономерностей их окисления при нагревании в воздухе могут быть использованы для диагностики пожароопасности нанодисперсных металлов и стать основой для разработки мероприятий по безопасному обращению с ними. Оценка скорости распространения пламени в насыпном слое нанопорошков показала, что временной фактор не повлиял на критерии при отнесении грузов к опасным и не изменил их маркировку.

*Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП ГК № 16.552.11.7063 и № 14.518.11.7017.*

Литература.

1. Kwon Y.S., Jung Y.H., Yavorovsky N.A., Ultrafine metal powders by wires electric explosion method, Scripta Mater. 44 (2001) 2247–2251.
2. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применения / Под ред. проф. А.П. Ильина.- Томск: ТГУ, 2005. - 148 с.
3. Kwon Y.S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Rim G.H., Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires, Applied Surface Science 211 (1–4) (2003) 57–67.
4. Eckhoff, R. K. (2003). Dust explosions in the process industries. 3rd ed. Amsterdam – Boston – Paris: Gulf Professional Publishing. Third edition: Identification, assessment and control of dust hazards 719 p.
5. Nazarenko O.B., Amelkovich Y.A., Pjin A.P., Sechin A.I., Prospects of using nanopowders as flame retardant additives, Advanced Materials Research, 872 (2014) 123-128.
6. Gromov A., Ilyin A., An V., Faubert F., Izarra C., Espagnacq A., Brunet L., Characterization of aluminum powders: I. Parameters of reactivity of aluminum powders, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27 (6) (2002) 361–364.
7. W. W. Wendlandt. Thermal Analysis. First edition, John Wiley & Sons: New York; 1986.
8. S. Chervin, G. T. Bodman, Testing strategy for classifying self-heating substances for transport of dangerous goods, J. Hazard. Mater., 115 (2004) 107-110.
9. UN (United Nations). Recommendations on the transportation of dangerous goods. Eighth edition, United Nations: New York and Geneva; 1993.
10. UN (United Nations). Recommendations on the transportation of dangerous goods, test and criteria. Second edition, United Nations: New York and Geneva; 1990.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИННО-СЛЕДСТВЕННЫХ СВЯЗЕЙ МИРОВЫХ АВАРИЙ РАДИАЦИОННОГО ХАРАКТЕРА НЕВОЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, СОГЛАСНО КЛАССИФИКАЦИИ INES**

*Н.С. Абраменко, студент, К.Н. Орлова, ассистент*

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского*

*Томского политехнического университета*

*652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451) 6-22-48*

*E-mail: stelf.pro.8604@mail.ru; kemsur@rambler.ru*

#### **Введение.**

Человечество издавна находится в поиске новых источников энергии. К началу XX века были освоены практически все её естественные источники, а ничем не ограниченное потребление в промышленных масштабах, в конечном же счете, привело к загрязнению отходами производства экологии и территории в глобальных масштабах, особенно в мегаполисах и прилегающих территориях.