



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ
НАНОПОРОШКОВ И
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ
ВСЕРОССИЙСКОГО НАУЧНО-
ПРАКТИЧЕСКОГО СЕМИНАРА С
МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**



**ПРИ ПОДДЕРЖКЕ РОССИЙСКОГО
ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**23–26 сентября 2015 года
Томск, Россия**

УДК 006+621.762.2+620.22(063)

ББК 30.10+30.377л0

П781

П781

Проблемы метрологии нанопорошков и наноматериалов: сборник тезисов докладов Всероссийского научно-практического семинара с международным участием (Томск, 23–26 сентября 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 87 с.

ISBN 978-5-4387-0602-1

В сборнике представлены тезисы докладов участников Всероссийского научно-практического семинара с международным участием «Проблемы метрологии нанопорошков и наноматериалов».

Материалы сборника представляют интерес для научных и научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

УДК 006+621.762.2+620.22(063)

ББК 30.10+30.377л0

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
в рамках проекта № 15-02-20620-г*

Под редакцией доктора физико-математических
наук, профессора А. П. Ильина

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2015

СОСТАВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Ильин А. П., д.ф.-м.н., проф. – председатель оргкомитета

Коршунов А. В., д.х.н., проф. – зам. предс. оргкомитета

Назаренко О. Б., д.т.н., проф.

Хабас Т. А., д.т.н., проф.

Роот Л. О., к.т.н. – секретарь конференции

Мирошниченко Ю. Ю., к.х.н., доц.

Перевезенцева Д. О., к.х.н., доц.

Мостовщиков А. В., к.т.н.

Смирнова В. В.

Абрамова П. В.

Шинкевич Е. В.

Кривошеина В. В.

СОСТАВ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Сакович Г. В., акад. РАН, Советник ИПХЭТ СО РАН

Дьяченко А. Н., д.т.н., проф., проректор по НРИИ ТПУ

Ким Джин-Чун, профессор Ульсанского университета,
Респ. Корея

Тайпель Ульрих, профессор Нюрнбергского университета,
Германия

Андриевский Р. А., д.т.н., проф.
Верещагин В. И., д.т.н., проф.
Громов А. А., д.т.н., проф.
Громов А. М., к.т.н., доц.
Ильин А. П., д.ф.-м.н., проф.
Козик В. В., д.т.н., проф.
Коршунов А. В., д.х.н., проф.
Кривобоков В. П., д.ф.-м.н., проф.
Лернер М. И., д.т.н., проф.
Лямкин А. И., д.ф.-м.н., проф.
Назаренко О. Б., д.т.н., проф.
Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф.
Редькин Е. Е., к.ф.-м.н., доц.
Ремнев Г. Е., д.т.н., проф.
Сивков А. А., д.т.н., проф.
Сысолятин С. В., д.х.н., проф.
Толбанов О. П., д.ф.-м.н., проф.
Хабас Т. А., д.т.н., проф.
Хасанов О. Л., д.т.н., проф.
Шувалов Г. В., к.т.н., доц.

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

В конце XX века в мире происходил ажиотаж по отношению к наноматериалам и нанотехнологиям. Согласно заключению сессии ООН XXI век был объявлен веком прогресса общества, основанного на нанотехнологиях. В то же время, происходил приток специалистов из смежных наук, что привело к размыванию понятий и определений в области нанотехнологий, но также происходило накопление экспериментальных данных, их систематизация и осмысление. Авантюрное планирование научных исследований чиновниками, направленное на развитие «прорывных технологий», привело к отрыву научных исследований от реального развития технологий.

Системы газ – твердое тело изучаются около 300 лет. К концу XIX века обозначился такой раздел физической химии как коллоидная химия, и в это же время Оствальд предложил классификацию дисперсных частиц. К коллоидным системам он отнес суспензии и дымы, в которых диаметр частиц был менее 100, но более 10 нм. Верхняя граница связана с неустойчивостью систем к седиментации. Нижняя граница определяется отсутствием химической устойчивости вещества. С появлением современных микроскопов и других приборов правильность классификации Оствальда подтверждена экспериментально.

В период холодной войны при исследовании в США продуктов электрического взрыва проводников было обращено внимание на необычные свойства наночастиц и нанопорошков. В 50-е годы прошлого века стали проводить аналогичные исследования в УДН им. П. Лумумбы и в Институте проблем материаловедения АН Украинской ССР. В частности, Н. С. Лидоренко провел эксперименты с платиновой чернью как с нанопорошком и определил, что нанопорошок имеет запасённую энергию.

В то же время Минсредмаш (нынешний Минатом) начал производить нанопорошки меди и никеля путем термического разложения формиатов и оксалатов металлов. Впервые было сформулировано определение «ультрадисперсная система» (УДС). Формулировка не была привязана к внешним параметрам системы «газ – твердое тело» и, не обнаружив изменений в структуре малых частиц более 10 нм, авторы установили пороговое значение для твердой фазы в УДС – 100 Å (10 нм), т.е. к УДС отнесли частицы кластерного размерного диапазона. Поэтому в 1993 году было предложено простое определение нанодисперсных частиц: если, хотя бы в одном направлении параметр частиц составляет менее 100 нм, то это нанопорошок. В СССР было осуществлено несколько программ по получению и исследованию нанопорошков, но создание промышленных производств не было развернуто, за исключением производства детонационных нанопорошков алмаза в ФНПЦ «Алтай», г. Бийск.

С 1980 г. в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете стала развиваться технология получения нанопорошков в условиях электрического взрыва тонких проводников. В начале двухтысячных была предпринята попытка организации промышленного производства 10 т в год нанопорошка алюминия совместно с французской фирмой «SNPE – Энергетические Материалы». Предварительные исследования НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете и «SNPE – Энергетические Материалы» показали, что добавки нанопорошка алюминия в твердые ракетные топлива перспективны в ускорителях при старте тяжелых ракет. Но проект этой фирмы с Минатомом не состоялся.

В настоящее время в федеральных округах созданы государственные центры тестирования нанопродукции, но, в основном, только «на бумаге». Ориентирование молодых российских ученых на добычу и переработку сырья привело к оттоку кадров, занимающихся нанотехнологиями.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК, РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ СБОРА ЗАРЯДА В СЕНСОРАХ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, КОМПЕНСИРОВАННОГО ХРОМОМ

¹Новиков В.А., ¹Зарубин А.Н., ¹Толбанов О.П.,
¹Тяжев А.В., ^{2,3}Фидерле М., ^{2,3}Хаманн Е.

¹Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск
top@mail.tsu.ru

²Фрайбургский университет имени Альберта и Людвига,
г. Фрайбург, Германия

³Технологический институт Карлсруэ,
г. Карлсруэ, Германия

В работе представлены результаты экспериментальных исследований вольт-амперных характеристик, распределения электрического поля и эффективности сбора заряда в сенсорах рентгеновского излучения на основе арсенида галлия, компенсированного хромом (HR GaAs). Экспериментальными образцами служили раd сенсоры с площадью 0.1–0.25 кв. см и толщиной чувствительного слоя в диапазоне 250–1000мкм. Показано, что в диапазоне напряжений 0.02–1 В вольт-амперные характеристики определяются сопротивлением высокоомной базы сенсора. Предложена модель транспорта неравновесных носителей заряда, на основе которой выполнены оценки высоты барьера Шоттки в контакте «металл-полупроводник» и удельного сопротивления материала сенсоров. Установлено, что удельное сопротивление сенсоров достигает величины 1.5

ГОм-см при комнатной температуре, при этом высота барьера Шоттки составляет 0.80–0.82 эВ.

Исследование распределения напряжённости электрического поля в сенсорах проводилось с использованием эффекта Поккельса на длине волны ИК-излучения 920 нм. Экспериментально установлено, что в HR GaAs сенсорах распределение напряжённости электрического поля значительно более однородно по сравнению с сенсорами на основе SI GaAs:EL2. Показано, что в HR GaAs сенсорах отсутствуют временные флуктуации, связанные с образованием статических доменов электрического поля.

Анализ зависимости эффективности сбора заряда от напряжения при воздействии гамма-квантов с энергией 60 кэВ (^{241}Am) показал, что в HR GaAs материале величины произведения подвижности на время жизни неравновесных носителей заряда составляют: 6×10^{-5} см²/В·с и 3×10^{-7} см²/В·с для электронов и дырок, соответственно.

ПРОБЛЕМЫ АТТЕСТАЦИИ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ильин¹ А.П., Шувалов² Г. В.

*¹Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

*²ФГУП «Сибирский государственный ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт метрологии», г. Новосибирск*

Нанопорошки и наноматериалы являются неустойчивыми системами: часть характеристик позволяет отнести их к метастабильным системам, а часть – к нестабильным системам [1]. Многие ученые считают, что

вещества в нанодисперсном состоянии следует отнести к новому состоянию вещества наряду с газообразным, жидким, твердым состоянием и плазмой, но не многие понимают, что к изучению нового состояния необходимы новые теории и подходы [2]. С традиционной точки зрения аттестация систем с меняющимися параметрами невозможна, но неизбежность производства, переработки и применения нанопорошков и наноструктурированных материалов в науке и технике требует разработки стандартов. Без аттестации и разработки стандартов невозможно сравнивать результаты экспериментов, производить одинаковую нанопродукцию и представлять ее на рынке. К настоящему времени существуют стандарты только отдельных крупных фирм, и в технически передовых странах существуют национальные программы, включающие разработку стандартов и методов аттестации нанопорошков и наноматериалов. К сожалению, в России направленность развития науки осуществляется на переработку сырьевых источников, поэтому исследования не поддерживаются предприятиями и государством. Несмотря на сложившуюся ситуацию, научные исследования необходимо проводить в направлении развития нанотехнологий, которые обеспечат прогресс в технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 217 с.
2. Ильин А. П., Коршунов А. В., Перевезенцева Д. О., Толбанова Л. О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 249 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

Жук И.В., Рассказова Л.А., Коротченко Н.М.

*Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск
ly_2207@mail.ru*

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – это неорганический материал, являющийся главным компонентом костей человека. Для замены поврежденной костной ткани используют синтетический ГА, биологически совместимый со средой организма человека *in vivo* и стимулирующий процесс остеосинтеза. Для предотвращения бактериального роста на поверхности ГА используют компоненты, обладающие бактерицидными свойствами, например, серебро.

Целью работы является синтез и определение растворимости образцов гидроксиапатита с различным содержанием ионов серебра. Сравнение растворимости образцов в физиологическом растворе проводили с чистым синтетическим ГА.

В работе жидкофазный синтез серебрясодержащего ГА (AgГА) проводили под воздействием СВЧ-излучения [1] при рН 10–11. Образцы ГА с различным содержанием серебра синтезированы согласно уравнению реакции:
$$(10-0,5x)\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} + x\text{AgNO}_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Ca}_{10-0,5x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O},$$
где $x = 0,1; 0,3; 0,5$.

Концентрации исходных водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония составляли 0,5 М и 0,3 М соответственно. Во время синтеза растворы реагентов в стехиометрических соотношениях быстро смешивали, рН поддерживали концентрированным раствором аммиака и

сразу подвергали воздействию микроволнового излучения. Выпавший из раствора осадок белого цвета отстаивали в маточном растворе, отфильтровывали, выдерживали в сушильном шкафу до постоянной массы, после чего прокаливали при 700 °С в течение 1 ч.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, выполненного для AgГА с $x = 0,3$, серебро присутствует в составе образца в виде фаз AgO (0,53 мас. %) и Ag₂O (0,89 мас. %); основным компонентом является ГА с элементарной ячейкой гексагональной (Ca₅(PO₄)₃OH) (85,22 мас. %) и моноклинной (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) (13,36 мас. %) сингоний.

Значения концентраций ионов Ca²⁺ (моль/л), полученных по данным трилонометрического титрования при 25 и 37 °С в физиологическом растворе ($\omega(\text{NaCl}) = 0,9$ мас. %), насыщенном ионами кальция, в результате выдерживания в течение 3 суток в нем ГА и AgГА, позволяют судить об ожидаемой резорбируемости материалов в среде *in vivo*. Установлено, что растворимость образцов AgГА по сравнению с обычным ГА выше приблизительно в 1,06–1,55 раз.

Таблица. Значения концентраций Ca²⁺ в насыщенном физиологическом растворе [$\omega(\text{NaCl}) = 0,9$ мас.%, pH 7] при 25, 37 °С

Образец	C _{Ca²⁺} · 10 ³ , моль/л	
	25 °С	37 °С
AgГА (x = 0,1)	1,39 ± 0,16	1,19 ± 0,06
AgГА (x = 0,3)	1,47 ± 0,09	1,67 ± 0,03
AgГА (x = 0,5)	1,52 ± 0,15	1,43 ± 0,09
ГА	0,98 ± 0,12	1,35 ± 0,12

Способность материалов формировать кальций-фосфатный слой на своей поверхности оценивали по данным SBF-исследования. Для этого таблетированные образцы ГА и AgГА ($x = 0,3$) погружали в SBF-раствор (искусственная межтканевая жидкость) и следили за

изменением суммарной массы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности образцов в течение 28 суток при 37°C . Отмечено, что на поверхности AgГА адсорбция ионов кальция идет быстрее, чем на поверхности обычного ГА (по окончании исследования прирост фосфатов кальция на AgГА и ГА составил $\Delta m/V_{\text{SBF}} = 0,53$ и $0,22$ г/л соответственно). Это может быть связано с тем, что ионы серебра, находящиеся в AgГА, сильнее адсорбируют противоионы из SBF-раствора на своей поверхности вследствие более высокой относительной электроотрицательности серебра по сравнению с кальцием (по Полингу $\chi_{\text{Ca}} = 1,00$; $\chi_{\text{Ag}} = 1,93$).

Таким образом, получены серебросодержащие образцы гидроксиапатита и изучено влияние добавки серебра на растворимость ГА при 25°C в физиологическом растворе и на способность формировать кальций-фосфатный слой в SBF-растворе. Установлено, что растворимость серебросодержащих ГА выше, чем обычного ГА в 1,06–1,55 раза. Способность AgГА к формированию кальций-фосфатного слоя на своей поверхности выше, чем у ГА \approx в 2 раза.

Работа выполнена в рамках при частичном финансировании государственного задания Минобрнауки России (задание №11.801.2014/К) и Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2507151 Российская Федерация, С01 В25/32, Н05 В6/64, С01 В33/00 способ получения кремний-модифицированного гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения / Коротченко Н.М., Рассказова Л.А.; заявитель и патентообладатель НИ ТГУ – опубл. 20.02.14, Бюл. № 20 (II ч.). – 2 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

¹Саишко Н. Д., ¹Вайтулевич Е. А., ²Найден Е. П.

¹Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск,
rhodamine@tpu.ru

²Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск,

Наноразмерные частицы, распределенные в растворителе различной природы, придают уникальные свойства создаваемой композиции. Например, частицы магнитной жидкости могут ощутимо взаимодействовать с внешним магнитным полем, не теряя при этом текучести и других свойств, присущих жидкости. Цель данной работы – синтез нанокристаллов Fe_3O_4 золь-гель методом, исследование их магнитных свойств и свойств растворов этих частиц на водной и органической основе. Синтез коллоидного магнетита осуществляли методом химического осаждения оксидов двух и трёхвалентного железа из смеси водных растворов хлоридов железа (II) и (III) в соотношении минимум 1 к 2 с добавлением к полученной смеси растворов избытка щелочи. В качестве стабилизатора при синтезе использовали лимонную кислоту $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2COOH$, поскольку многоатомные многоосновные оксикислоты с несколькими функциональными группами обладают средством одновременно к полярной поверхности магнетита и к воде.

Удаление жидкой фазы, содержащей смесь первоначальной дисперсионной среды, избыток осадителя и поверхностно-активного вещества осуществляли с использованием магнитной сепарации. Отделенные в

магнитном поле частицы магнитной фазы высушивали при комнатной температуре в воздушной среде.

Рентгенографические исследования проведены с помощью поликристалльного дифрактометра SHIMADZU XRD-6000. Для качественного анализа фазового состава использована компьютерная база данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA). Магнитные свойства синтезированных порошков исследовали с использованием автоматизированного комплекса для исследования магнитных характеристик в импульсных магнитных полях (МАГНИТОМЕТР Н-04). Результаты изучения рентгеновских дифрактограмм показали, что основной фазой является магнетит: во всех образцах его содержание превышает 97 %. При этом частицы порошков имеют приблизительно одинаковые размеры около 10 нм. Полученные частицы имеют высокие значениями коэрцитивной силы и намагниченности насыщения.

Полученные частицы повторно диспергировали в новой дисперсионной среде, в качестве которой использовали воду, органические растворители и акриловые полимеры. Содержание частиц во всех растворах было одинаковым и составляло от 5 до 15 %.

Полученные составы на органической основе сохраняли устойчивость в течение 2 месяцев испытаний, в то время как водные растворы утрачивали стабильность в течение шести дней. Образцы на полимерной основе характеризуются: высокой однородностью, высокими значениями коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и избыточной намагниченности, что обуславливает возможности их применения в качестве магнито жестких материалов.

СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУТАТИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

¹Перевезенцева Д. О., ²Горчаков Э. В.

*¹Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, dor@tpu.ru*

*²Ставропольский государственный аграрный
университет, г. Ставрополь, gorchakovedvard@mail.ru*

В последнее время электрохимические сенсоры на основе нанотрубок, наночастиц металлов, их оксидов находят широкое применение для определения многих органических веществ. Их использование приводит к положительным аналитическим эффектам: повышению предела обнаружения, понижению нижней границы определяемых концентраций, улучшению воспроизводимости и правильности результатов, экспрессности анализа, что позволяет вольтамперометрии быть конкурентно способным методом наряду с традиционными оптическими и хроматографическими методами, используемыми в биохимии [1]. Поэтому получение электрохимических сенсоров на основе наночастиц различной природы является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования электрохимического сенсора на основе наночастиц серебра (NPAg-sensor) для определения глутатиона и разработка чувствительного вольтамперометрического способа его определения на NPAg-sensor в водных растворах.

Золь серебра получали с помощью метода химического восстановления с использованием цитрата натрия в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов по методике, описанной в [2]. Определение характеристик золь серебра проводили при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (JSM-5500), рН-метрии, инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода в растворе фонового электролита фосфатного буфера (рН 6.86).

NPAg-sensor получали электрохимическим осаждением на графитовом электроде коллоидных частиц серебра из золь серебра (мольное соотношение $\text{AgNO}_3:\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1:3) в течение 300 с при потенциале электролиза $E_3 = -1,0$ В. Вольтамперные зависимости глутатиона регистрировали в растворе фонового электролита фосфатного буфера (рН 6,86) при скорости развертки равной 100 мВ/с в диапазоне потенциалов от $-1,2$ до $0,4$ В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (нас.х.э.).

Обнаружен максимум на катодной ветви NPAg-sensor циклической кривой при потенциале $-0,7$ В в присутствии GSH в фосфатном буфере (рН 6,86). Диапазон определяемых концентраций глутатиона составляет $0,2$ рМ – $2,5$ рМ с пределом обнаружения $0,1$ рМ. Предложенный аналитический метод прост, чувствителен и быстр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Применение наночастиц в электрохимическом анализе биологических объектов, 2007, Т.62, №7,903-915
2. Коршунов А.В., Перевезенцева Д. О., Коновчук Т.В., Миронец Е.В. Влияние дисперсного состава золь серебра и золота, Т.317, № 3, 2010, с.6-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПРИБОРА «ТЕРМОМЕТ-1»

¹Шувалов Г. В., ¹Клековкин И. В.,

²Ильин А. П., ²Тихонов Д. В., ²Роот Л. О.

¹ФГУП «Сибирский государственный ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт метрологии», г. Новосибирск

²Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, dv_1@mail.ru

Процесс горения нанопорошков в воздухе протекает с повышением температуры (режим теплового взрыва), в результате чего нанопорошки взаимодействуют со всеми известными материалами, даже с наиболее инертными, такими как алунд, пиронитрид бора, тантал, вольфрам, платина и др.) химически или диффузионно до полного их разрушения [1]. С учетом этих особенностей свойств нанопорошков был сконструирован, изготовлен и испытан прибор «Термомет-1». Исследование горения в воздухе нанопорошка алюминия позволило установить характер скорости процесса горения, определить скорость изменения плотности тепловых потоков, проанализировать конечные продукты горения. При использовании прибора «Термомет-1» проведены измерения плотности тепловых потоков в диапазоне от 10 до 100 Вт/м² в зависимости от массы навесок [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А. П., Громов А. А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. Шувалов Г. В., Ильин А. П., Клековкин И. В. Метрологическое обеспечение измерений термохимических параметров нанопорошков металлов // Измерительная техника, 2009. – № 10. – С. 59-63.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ДЛЯ МЕТРОЛОГИИ НАНОПОРОШКОВ

Иконникова К. В., Иконникова Л. Ф., Колтунова К. А.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск
ikonna@yandex.ru*

Для многих технологических процессов важна информация о механизме торможения поверхностной реакции при увеличении зоны реакции. Механизм торможения можно определить по изменению во времени скорости массо- или теплопереноса.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования гидролитической адсорбции в системе «оксид - вода». Аналитическими сигналами массо- и теплопереноса являются значения рН и температура водной суспензии, фиксируемые с помощью рН-метра «HANNA Instruments рН-211» (точность измерения рН = $\pm 0,03$ ед. рН).

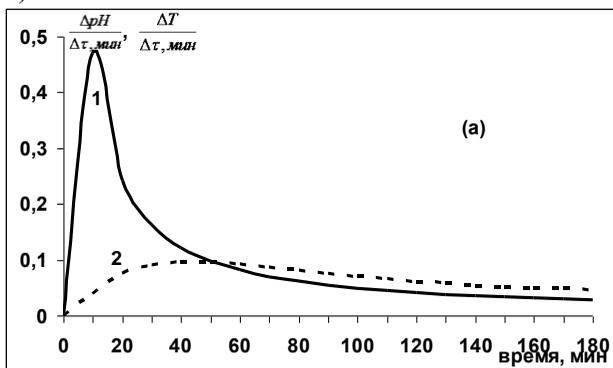


Рис. Типичная зависимость скорости изменения рН и температуры гидролитической адсорбции, тормозящейся внутренней (1) и внешней (2) диффузией

Показано, что ход изменения во времени скорости массо- или теплопереноса указывает на проявление внешнедиффузионного или внутридиффузионного торможения реакции гидратации.

Внешнедиффузионное торможение характеризуется возникновением на кинетической кривой продолжительной площадки в области максимальных скоростей тепловыделения. Это обусловлено затруднительным доступом воды-реагента к поверхности зерна образца либо за счет сопротивления экранирующей оболочки из гидратных новообразований, либо за счет соизмеримости скоростей реакции гидратации и подвода/отвода реагента-воды.

Внутридиффузионное торможение характеризуется быстрым достижением скорости реакции своего максимума (в первые минуты контакта). Последующий спад скорости гидратации протекает дискретно за счет того, что в каждый момент времени реакция протекает на разных по глубине участках зерна твердого вещества, поэтому находится в различных фазах своего развития и имеет различную скорость.

Исследование механизма торможения реакции гидратации на железооксидных пигментах позволило, в частности, установить критерии дактилоскопического качества ферромагнитного пигмента. Показано, что удовлетворительная фиксация потожировых следов различного срока давности определяется влагопоглощающей способностью пигмента: гидрофильностью – для фиксации свежих отпечатков, гидрофобностью – для фиксации старых потожировых следов.

ПРОБЛЕМЫ ДИАГНОСТИКИ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ В НАНОПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ

Ильин А. П., Мостовщиков А. В., Роот Л. О.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск,
tolbanova@mail.ru*

Нанопорошки металлов содержат запасенную энергию, которая связана с энергией поверхности E_s малых частиц и с энергией неравновесных объемных структур в частицах E_v . При использовании бомбовой калориметрии (калориметр В08А) горения нанопорошка алюминия происходит сильный разогрев, в результате чего сгорает платиновый тигель, держатель тигеля и оплавляются стенки камеры. Также возникает проблема учета несгоревшего алюминия и метастабильного состояния продуктов сгорания. Кроме того, запасенная энергия составляет не более 10 % от теплоты сгорания алюминия, что снижает точность измерения и требует серьезной статистической обработки.

В процессе нагревания в аргоне (сканирующая калориметрия) нанопорошок окисляется примесями кислорода, азота и воды, содержание которых менее 10^{-6} %, т. е. нанопорошок алюминия при нагревании проявляет свойства газопоглотителя. Кроме того, в зависимости от массы навески, скорости натекания воздуха в ячейку скорость окисления может различаться для одного и того же образца более, чем на порядок. Таким образом, сканирующая калориметрия не дает точных результатов, даже если не учитывать дисперсность порошка и степень пассивирования.

Перспективным методом в оценке запасенной энергии является растворная калориметрия. Наиболее

удобным для калориметрии для нанопорошка алюминия являются растворы гидроксида натрия, не дающие летучих веществ и твердых продуктов при растворении алюминия. В то же время, для каждого образца определенной дисперсности требуется уточнение методики.

ФОРМИРОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, ИОНЫ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Мачехина К. И., Войно Д. А., Костикова Л. А.

*¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск
mauthksu@yandex.ru*

Актуальность работы заключается в проблеме удаления примесей из подземных вод при совместном присутствии гуминовых веществ, ионов кремния и железа [1-3]. Цель работы заключалась в установлении последовательности формирования новой фазы в водной среде, содержащей гуминовые вещества, ионы кремния и железа. Для определения влияния концентрации органических веществ, соединений кремния и железа на устойчивость коллоидных соединений, проведено экспериментальное моделирование заключающиеся в изменении соотношений компонент в растворе. Устойчивость приготовленных растворов оценивали по изменению оптической плотности, концентрации коллоидных частиц и их размеров, значений ζ -потенциала.

Показано, что простейший модельный коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$, приготовленный путем растворения соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, имеет размер частиц более 1 мкм и значение ζ -потенциала +8 мВ. Значение ζ -потенциала,

близкое к нулевому, свидетельствует о коагуляции частиц и образовании осадка в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

При внесении органических веществ в раствор в виде гумата натрия в диапазоне концентраций 0,05–4,0 мг/л при неизменной концентрации ионов железа в растворе, равной 5,6 мг/л происходит формирование новой фазы с образованием коллоидного раствора. Установлено, что при минимальной концентрации гуминовых веществ в растворе, равной не более 0,05 мг/л, образуется устойчивая коллоидная система с размером частиц порядка 100 нм и ζ -потенциалом -19 мВ. Увеличение концентрации гуминовых веществ в растворе до 4 мг/л не влияет на размер частиц дисперсной фазы, а значение ζ -потенциала изменяется в пределах ($-19 \dots -42$) мВ, причем, заметна тенденция к увеличению отрицательного значения с увеличением концентрации гуминовых веществ. Полученные результаты свидетельствуют о значительном вкладе гуминовых веществ в формировании устойчивого коллоида.

При исследовании влияния соединений кремния на формирование новой фазы с образованием коллоидных соединений железа концентрацию ионов кремния изменяли в интервале 5–20 мг/л. Образование коллоидных соединений железа в присутствии соединений кремния происходит во всем исследованном диапазоне концентраций. При низких концентрациях ионов кремния (5 мг/л) происходит частичная коагуляция соединений железа, о чем можно судить по размерам частиц, значение которых составляет 175 нм. Растворы неустойчивы и сохраняют коллоидные свойства не более суток. С увеличением концентрации ионов кремния до значений 16,0 мг/л и 20,0 мг/л размер частиц уменьшается до размеров 78 и 82 нм. Раствор устойчив в течение 30 дней и аналитически определяемая концентрация железа в

растворе остается неизменной, равной 5,6 мг/л. Отрицательный знак ζ -потенциала и его величина слабо возрастает с увеличением концентрации ионов кремния и составляет -45мВ , что свидетельствует об увеличении устойчивости коллоидного раствора.

Сравнение результатов экспериментального моделирования позволило установить, что коллоидный раствор гидроксида железа без добавок других веществ не устойчив, так как коллоидные частицы велики, а заряд их поверхностей близок к нулевому значению. В случае создания модельного раствора с участием гуминовых веществ анионы слабой гуминовой кислоты адсорбируются на поверхности коллоидных частиц железа за счет слабополярных связей, что приводит к перезарядке поверхности частиц до сравнительно больших отрицательных значений потенциала. Показано, что с увеличением взаимного отталкивания частиц происходит уменьшение их размеров и увеличение устойчивости коллоидной системы. Вследствие того, что кремниевая кислота является слабой кислотой, как и гуминовые кислоты, для модельного раствора с участием ионов кремния наблюдается аналогичный результат.

Работа выполнена по теме 7.1504.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. A. Voyno, K.I. Machekhina, L.N. Shiyan, The forming of model colloid system, Adv. Mater. Res. (2014) 266-269.
2. K.I. Machekhina, L.N. Shiyan, Process of ultra- and nanofiltration for cleaning solutions from iron colloid substances, Adv. Mater. Res. (2014) 342-346.
3. L.N. Shiyan, E.A. Tropina, K.I. Machekhina, E.N. Gryaznova, V.V. An, Colloid stability of iron compounds in groundwater of Western Siberia, Springer Plus (2014) 1-7.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В ИСКУССТВЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПЛАЗМЕННО- ИМЕРСИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ КРЕМНИЯ

¹*Абрамова П. В.,¹ Кориунов А. В.,² Лотков А. И.,
² Кашин О. А.,^{2,3} Борисов Д. П.*

¹*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

²*Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН, г. Томск*

³*Национальный исследовательский Томский
государственный университет
e-mail: polya.bozhcko@yandex.ru*

Никелид титана TiNi и сплавы на его основе широко используются в медицине в качестве материалов для имплантатов. Несмотря на то, что в сплаве TiNi содержится значительная часть токсичного никеля (50 ат. %) медицинское применение никелида титана связано с его высокой биологической совместимостью, коррозионной стойкостью и наличием таких свойств, как термическая память формы и сверхэластичность. Вместе с тем, коррозионная устойчивость никелида титана с модифицированной поверхностью исследована недостаточно.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение коррозионных характеристик в искусственных биологических средах никелида титана субмикроструктурной структуры, модифицированного кремнием.

Электрохимические исследования проводили в деаэрированных искусственных биологических средах (аптечный физиологический раствор 0,9 % NaCl; искусственная плазма крови: NaCl – 6,8; KCl – 0,4; CaCl₂ – 0,2; MgSO₄ – 0,1; NaHCO₃ – 2,2; Na₂HPO₄ – 0,126; NaH₂PO₄ – 0,026 г/л) в термостатируемой трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата/гальваностата ПИ-50-1.

Низкая коррозионная стойкость образца 17 (по сравнению с 18 и 20 образцами) связана с удалением поверхностного оксидного слоя в ходе обработки в плазме аргона. Интервал потенциалов пассивного состояния образца довольно узкий $-0,4 \div 0,2$ В. При потенциале $-0,8$ В зафиксирован максимум катодного тока восстановления окисленных форм никеля, что свидетельствует о выделении никеля в окружающую среду. Установлено, что плазменно-иммерсионная обработка поверхности TiNi (образцы 18 и 20) позволяет повысить коррозионную стойкость сплава за счет повышения $E_{\text{п}}$ до 1,5 В. Устойчивость образцов TiNi после обработки в плазме обусловлена существенным понижением содержания никеля в поверхностном слое TiNi. Подавление питтингообразования связано с формированием на их поверхности стабильных в среде растворов слоев, содержащих Si и SiO₂.

Таким образом, существенное увеличение защитной функции модифицированных кремнием поверхностных слоев TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Федюк Р. С.

*Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток*

Разработаны композиционные вяжущие (КВ), полученные путем совместного помола до наноразмеров в варио-планетарной мельнице цемента, гиперпластификатора, золы и известняка. Получение нанопорошка было осуществлено в варио-планетарной мельнице «Пульверизетте-4» (9 кВт), которая способна обеспечить помол до заданной удельной поверхности ($600\text{--}900\text{ м}^2/\text{кг}$). Совместный помол цемента с золой и известняком позволил увеличить активность вяжущего до 70,2 МПа. Возрастание прочности при совместном помоле объясняется улучшением структуры цементного камня. Структура цементного камня на композиционном вяжущем плотнее по сравнению с обычным портландцементом, она представляет собой очень плотную упаковку зерен в общей массе новообразований. Совместный помол компонентов приводит не только к увеличению конечной прочности при сжатии, но и к увеличению скорости набора прочности образцами на нанопорошке композиционного вяжущего. Результаты исследований показывают явное синергетическое влияние компонентов вещественного состава нанопорошка композиционного вяжущего на минералогический состав продуктов гидратации и скорость взаимодействия клинкерных минералов с водой, на морфологию продуктов гидратации и микропористость камня. Применение разработанного КВ ускоряет процессы гидратации, приводит к образованию наноструктурированных

продуктов, способствующих повышению плотности цементного камня, и, как следствие, к повышению прочности и характеристик непроницаемости.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МЕДЬ- АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Коробочкин В. В., Усольцева Н. В., Долинина А. С.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск,
e-mail: usoltseva.nv@mail.ru*

Продукты совместного электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока исследованы с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического анализом, электронной микроскопии, тепловой десорбции азота. Установлено, что варьирование концентрации раствора электролита в интервале от 3 до 25 % мас. и плотности тока от 1 до 2 А/см² позволяет получать продукты с мольным соотношением Cu:Al от 0,02 до 0,35, в состав которых независимо от условий проведения процесса электролиза входит оксигидроксид алюминия. Стабильными медьсодержащими соединениями после электролиза в растворах с концентрацией 3 % мас. являются гидрокарбонаты, а в более концентрированных растворах – гидроксиды меди. Продукты, представляющие собой пористые агломераты с размерами 5–15 мкм и характеризуются площадью удельной поверхности более 200 м²/г, мезопористой структурой и снижением среднего диаметра пор при увеличении плотности тока.

ДИАГНОСТИКА НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Ильин А. П., Меркулов В. Г., Мостовщиков А. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, ilyin@tpu.ru*

Нанопорошок алюминия (НПА) получали в условиях электрического взрыва проводника в газообразном аргоне. НПА является энергоаккумулирующим материалом, перспективным для применения в ракетных топливах, в качестве спекающей добавки в синтезе керамических материалов и т.д. Оксид на основе НПА используется как носитель радиоактивных изотопов в медицине, поэтому наличие примесей в НПА необходимо контролировать. Даже незначительные примеси существенно влияют на свойства НПА в процессах окисления, горения, спекания, катализа и т.п. Поэтому актуальным является изучение содержания микропримесей в НПА. С развитием нанотехнологий актуальность исследований возрастает, так как существует необходимость сертифицирования продукции. Среди аналитических экспресс-методов перспективен метод нейтронно-активационного анализа, позволяющий с высокой чувствительностью проанализировать содержание десятков элементов при одном измерении. Цель работы – проанализировать с использованием метода нейтронно-активационного анализа содержание примесей и микропримесей в электровзрывном нанопорошке алюминия и в продуктах его сгорания в воздухе в условиях действия электрического и магнитного полей, а также установить

причину появления тех или иных примесей в нанопорошке алюминия.

По результатам измерений содержания примесных элементов установлено, что в НПА и продуктах его сгорания обнаружено 20 различных элементов. В число примесей не включены такие элементы как азот, кислород, так как они входят в состав продуктов сгорания НПА в воздухе в химически связанном состоянии – в составе нитрида алюминия, оксинитрида алюминия, оксида алюминия. Общее содержание 20 примесей и микропримесей не превышало 2 мас. %. Согласно данным нейтронно-активационного анализа, в НПА, в основном, присутствуют примеси (Fe, Mn, Na), предусмотренные ГОСТ 4784-97 «Алюминий и сплавы алюминия деформируемые», которому и отвечает алюминиевая проволока, из которой получен НПА. Согласно ГОСТу, содержание железа в алюминиевой проволоке может быть в пределах от 0,15% до 0,40 %. В проанализированном образце НПА содержание железа составляло 0,20 %.

Таким образом, согласно данным нейтронно-активационного анализа, в нанопорошке алюминия присутствуют, в основном, примеси и микропримеси металлов из алюминиевой проволоки.

На примере анализа электровзрывного нанопорошка алюминия показано, что метод нейтронно-активационного анализа характеризуется высокой чувствительностью к примесям и позволяет одновременно устанавливать содержание большого числа различных примесей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-05385 и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ RFMEFI59114X0001.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

Хлудков С. С., Прудаев И. А., Толбанов О. П.

*Сибирский физико-технический институт при Томском
госуниверситете, г. Томск, Khludkov@pochta.ru*

В последнее время ведется широкий поиск ферромагнитных полупроводников (dilute magnetic semiconductors-DMS), которые могут быть интегрированы с материалами современной электроники и сохранять ферромагнетизм при комнатных температурах [1, 2]. Нами будет сделан обзор литературы по исследованию DMS на основе элементарных полупроводников, соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}C^V_2$, а также приведены наши экспериментальные данные по получению и исследованию GaAs:Fe.

Элементы IV группы, легированные Mn, перспективны как магнитные полупроводники: Ge – в виде наноструктур, сплав $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.5$ обладает высокотемпературным ферромагнетизмом [3, 4].

GaAs, легированный Mn, является одним из наиболее перспективных DMS. Использование неравновесной низкотемпературной эпитаксии и послеростового отжига позволило довести температуру Кюри (T_C) DMS GaMnAs с 60K [5] до 185K [6]. Получены DMS GaMnAs также в процессе ионного внедрения Mn^{2+} . В последнее время GaMnAs в значительной мере используется как модельный DMS. Изучено межслойное обменное взаимодействие в структурах на основе GaMnAs, в которых наблюдали устойчивый эффект как ферромагнитного, так и антиферромагнитного взаимодействия [7]. На основе DMS

осуществлено циркулярную поляризованное излучение [8]. Методом эпитаксии получены структуры GaAs:Fe, в которых обнаружено уникальное явление фотоускоренного намагничивания при комнатной температуре [9]. В процессе высокотемпературной диффузии железа в GaAs и последующего низкотемпературного отжига получены структуры с включениями частиц второй фазы обладающие ферромагнитными свойствами при комнатной температуре [10].

Ферромагнитный GaN с $T_C = 350-400\text{K}$ получен путем легирования переходными металлами и редкоземельными элементами [11].

Халькопириты $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$, легированные Mn, как DMS проявляют ферромагнитные свойства с $T_C = 350-400\text{K}$ [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.П. Захарченя, В.Л. Корнев, УФН 175, 629 (2005).
2. Ю.Г. Кусраев УФН 180, 759 (2010).
3. Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, ФТТ 51, 1873 (2009).
4. С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон и др., ФТП 46, 546 (2012).
5. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura et al, Appl. Phys. Lett. 69, P.363 (1996)
6. T. Jungwirth et al., Rev. Mod. Phys. 78, 809 (2006).
7. S. Lee, J.-H. Chung, X. Liu et al, Materialstoday. 12, 14 (2009).
8. М.В. Дорохин, Е.И. Малышева и др. Письма в ЖТФ 38, 69 (2012).
9. S. Haneda, H. Munekata et al, J. Appl. Phys. 87, 6445(2000).
10. И. А. Прудаев, С. С. Хлудков и др., Неорг. Материалы 48, 133 (2012).
11. А.Ф. Орлов, Балагуров Л.А. и др., ФТТ 54, 267 (2012).
12. Л.И. Королева, В.М. Заширинский и др., ФТТ 51, 286 (2009).

ДИАГНОСТИКА АЛЮМИНИЕВЫХ ПУДР МАРОК RA20 – RA60

¹*Антипина С. А.,* ²*Мухетдинова А. В.*

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, anti40@yandex.ru*

²*Филиал «Центр Инноваций» ООО «СУАЛ-ПМ», г. Шелехов, Anastasiya.Mukhetdinova@rusal.com*

Повышенный интерес к пудрам алюминия обусловлен наличием у них уникальных физико-химических свойств, таких как высокая реакционная способность из-за пластинчатой формы частиц, большая теплота сгорания (теоретическое значение 1675 кДж/моль), высокая скорость окисления, высокая кроющая способность (для применения в красках, лаках, эмалей, шпатлевок) [1], отсутствие конкурентов при применении в качестве газообразователя при производстве газобетона.

Целью работы являлось исследование алюминиевых пудр марок RA20, RA30, RA40, RA50 и RA60, отличающихся удельной поверхностью и размером частиц.

По данным производителя гидрофильная алюминиевая пудра марки RA представляет собой смесь частиц алюминия пластинчатой формы со специальными полимерными добавками, обеспечивающими гидрофильные свойства, снижающие толщину оксидной пленки и, соответственно, содержание окисленного металла и слипаемость чешуек.

Для определения активности алюминиевой пудры марки RA при неизотермическом окислении воздухом использовалась методика определения параметров активности порошков [2], в которой сравниваются температура начала окисления, степень превращения алюминия (степень окисленности) и тепловой эффект

реакции окисления для различных порошков. Для этого использовался дифференциально-термический метод анализа (ДТА) и термогравитметрия (ТГ), на основе данных которых были определены параметры активности пудр. В работе использовался термоанализатор STA-409 (NETZSCH, Германия). Образцы пудр массой 10 мг исследовались при нагревании до 1500 °С на воздухе с постоянной скоростью линейного нагрева 15 °С/мин.

Результаты анализа ДТА и ТГ пудр показывают, что первая, и самая интенсивная стадия окисления пудр начинается при температуре 585 °С, затем протекает процесс плавления алюминия при 660 °С. На кривых ДТА наблюдается вторая стадия окисления оставшихся частиц алюминия выше 770 °С. По ТГ заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (до 1,5 мас. %). Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы и выделение теплоты, носящий взрывоподобный характер (ДТА).

Исследованы алюминиевые пудры с пластинчатой формой частиц (производитель ООО «СУАЛ-ПМ»), марки RA20-RA60 с различным среднеповерхностным размером частиц. Пудры имеют высокое содержание алюминия (92-95 мас. %) и обладают высокой реакционной способностью при окислении воздухом. Пудры являются высокоактивными восстановителями: по параметрам активности при неизотермическом окислении в воздухе приближаясь к нанопорошкам алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 5494-95 «Пудра алюминиевая. Технические условия».
2. А.П. Ильин, А.А. Громов, Я.Г. Яблуновский. Об активности порошков алюминия. Физика горения и взрыва. 2001 г., т.37, №4.

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ

Шамсутдинова А. Н., Бричков А. С., Козик В. В.

*Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск, vkozik@mail.ru*

Островковые пленки толщиной менее 100 нм относятся к наносистемам [1]. Стабилизация таких пленок связана со структурой и свойствами подложки, на которую эта пленка нанесена. При столь малой толщине измерение параметров пленки является актуальной проблемой, решение которой необходимо для оптоэлектроники, оптических систем, лазерной техники и полупроводниковой техники [2]. В качестве экспрессного метода контроля технологических и физико-химических свойств тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля, получаемых золь-гель синтезом, предложен эллипсометрический метод. Результаты проанализированы путем математико-статистической обработки результатов параллельных определений, при доверительной вероятности $P=0,95$. Окончательные результаты анализа представлены в виде доверительных интервалов и степени воспроизводимости. Установлено, что полученные значения толщины и показателя преломления тонких пленок входят в доверительные интервалы. При этом уровень воспроизводимости соответствует доверительной вероятности 95 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 367 с.
2. Колешко В. М., Ковалевский А. А. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. – Мн.: «Наука и техника», 1978. – 344 с.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ СМЕШЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ШИХТ С НАНОРАЗМЕРНЫМ КОМПОНЕНТОМ

Хабас Т. А., Задорожная О. Ю., Тиунова О. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, habas@yandex.ru*

Исследована возможность определения степени равномерности смешения керамических шихт, в которые введен наноразмерный порошковый компонент в виде металла или оксида. Показана возможность получения равномерно смешанных оксиднометаллических шихт в сухом виде. Исследованы факторы, влияющие на разрушение агрегатов нанопорошка диоксида циркония в водной среде.

Нанодисперсные порошки металлов, оксидов или нитридов, вводились в шихту из тугоплавких оксидов и природных силикатных материалов в качестве активаторов спекания и синтеза сложных соединений. Для обеспечения оптимального контакта между частицами необходимо разрушение агломератов и максимально равномерное распределение наночастиц в массе микронного или субмикронного компонента. Пригодность методов определения равномерности смешения зависит, прежде всего, от состава шихты и отличия свойств её отдельных компонентов. В работе применен метод микрозондового анализа и экспресс-метод с использованием компьютерной обработки сканированных изображений, и для отдельных шихт показана возможность установления оптимально достаточного времени обработки для максимальной гомогенизации.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНОГО АЛЮМИНИЯ

Коновалов А. С., Громов А. М., Белоусова Ю. В.

*АО «ФНПЦ «Алтай», г.Бийск,
AScorp412@yandex.ru, post@frpc.secna.ru*

Проблема получения защитных оксидных пленок на частицах алюминия является актуальной. Сформированная оксидно-гидроксидная пленка, которая первоначально является рентгенаморфной, с течением времени кристаллизуется в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из каталитических исследований известно, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ напыляют в качестве подслоя для нанесения и активирования катализаторов. При контакте с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбированные молекулы растягиваются, в результате чего энергия разрыва химических связей многократно снижается.

В процессе хранения порошков алюминия основным окислителем является протон, образующийся при диссоциации адсорбированной воды и диффундирующий через слой оксида к алюминию, поэтому актуальным является исследование взаимодействия воды с оксидной пленкой на частицах алюминия. Работа посвящена анализу химической устойчивости оксидной пленки на поверхности порошкообразного алюминия путем его взаимодействия с водой с использованием рН-метрического метода. Были рассмотрены зависимости изменения рН воды от времени нахождения различного количества порошка алюминия в воде. Рассмотрены три стадии взаимодействия порошка алюминия с водой. По значениям индукционного периода и рН водной суспензии порошка алюминия можно охарактеризовать устойчивость оксидной пленки на поверхности частиц порошка АСД.

ЖИДКОСТНАЯ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ

¹Федуцак Т. А., ²Ильин А. П.

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*²Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск, ilyin@tpu.ru*

При переходе к наноразмерным частицам порошков алюминия при нагревании резко возрастает их реакционная способность [1]: изменяются условия протекания химических реакций, в первую очередь многократно повышаются скорость реакции и тепловыделения, что даже для адиабатических бомбовых и растворных калориметров влияет на точность измерений [2]. Первое условие калориметрии порошков – это уменьшение массы навески, что для калориметра В08А сделать невозможно из-за его низкой чувствительности. Этому условию удовлетворяет изотермический микрокалориметр МКДП-2, позволяющий проводить количественные измерения для навесок менее 1 мг. Нанопорошок алюминия склонен к агломерированию и саморазогреву, поэтому измерение проводили при непрерывном перемешивании суспензии. Измерение массы навески проводили в термостатируемой комнате с точностью $\pm 0,00001$ г. В предварительных экспериментах было установлено, что при помещении нанопорошка в ячейку и термостатировании он взаимодействует с парами воды (40 °С), и снижаются результаты экспериментов. Для устранения нежелательного эффекта навеску нанопорошка запаивали в тонкостенную стеклянную ампулу, которую после термостатирования в ячейке разбивали металлическим стержнем. Калибровку калориметра осуществляли с использованием порошка алюминия АСД-

4, содержащего 98,5 мас. % металлического алюминия. Согласно проведенным экспериментам, при растворении в 2 н растворе щелочи нанопорошка алюминия с содержанием металлического алюминия 92,3 мас. % выделилось на 2,4–2,6 Дж/г теплоты больше в сравнении с теплотой для порошка АСД-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. М.: Мир, 1978. – 527 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ МАТРИЦЫ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pt

Устинова Э.М., Колпакова Н.А.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

Благородные и редкие металлы являются ценнейшими полезными ископаемыми, находящими все более широкое применение в науке и технике. Минеральные объекты анализа, содержащие платину, отличаются широким диапазоном концентраций. Содержание платины в рудах, рудных концентратах и хвостах обогащения варьируется от 10^{-4} до 10^{-8} мас. %. [1]. Главными элементными ассоциациями золоторудного сырья являются Au-Bi-Ag-As. В качестве индикаторных элементов сопутствующих типов минерализации выделяются Pt, Pd, Cu, Ag (платинометальная минерализация), Cu, Ni, Co, Ag (медно-никелевая

минерализация), Pb, Zn, Cd, Cu, Ag (полиметаллическая минерализация).

Ранее авторами были созданы подходящие схемы пробоподготовки [2]. Были выбраны и оптимизированы стадии растворения, разложения, сухого и мокрого озоления, экстракции, сорбции, дистилляции. В частности, определены: температурный режим, реакционноспособные среды; длительность и интенсификация операций вскрытия проб для достижения достоверности и воспроизводимости анализа. В данной работе показано мешающее влияние компонентов матрицы в пробах минерального сырья для определения платины методом инверсионной вольтамперометрии. В работах [3, 4] показано, что платину возможно определять только в присутствии металла-активатора. В качестве металла-активатора выбран индий, который с платиной образует максимум на вольтамперной кривой. Данный максимум применяется для определения содержания платины в золоторудном минеральном сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Barefoot R.R., Van Loon J.C. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold // *Talanta*. – 1999. – Vol. 49. – P. 1-14.
2. Оськина Ю.А., Пакриева Е.Г., Устинова Э.М., Горчаков Э.В. Вольтамперометрическое и инверсионно-вольтамперометрическое определение платины, палладия и рения в минеральном сырье // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 14-18.
3. Ustinova E. M. , Kolpakova N. A. Anodic stripping determination of Pt (VI) based on the anodic oxidation of Cu from the intermetallic phase of Cu₃Pt // *Procedia Chemistry*. - 2014 - Vol. 10. - p. 271-274.
4. Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я., Ильенок С.С. Исследование поверхности графитовых электродов с осадками индия и платины // *Известия Томского*

политехнического университета. – 2013. – Т. 322, Вып. 3. – С 45-48.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ НА ПРОЦЕССЫ ИХ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ

*Колпакова Н. А., Носкова Г. Н.,
Дьяченко Е. Н., Устинова Е. М.*

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, Томск, nak@tpu.ru*

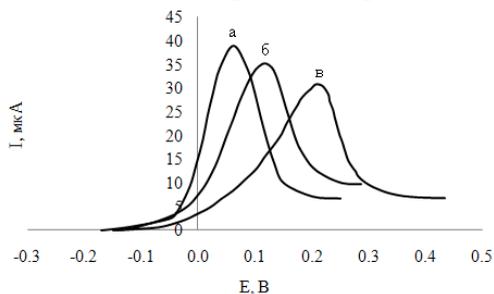
В последние годы в практику метода инверсионной вольтамперометрии введены электроды, представляющие собой множество микро-, наноэлектродов (до нескольких тысяч), параллельно соединенных в одном композите из углеродсодержащих материалов. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало. Практически не изучены процессы электроокисления компонентов из бинарных сплавов.

Целью данной работы было изучить влияние размеров наночастиц металлов, осажденных на поверхность углесодержащего электрода, на процессы электроокисления индия, висмута, золота, палладия, платины и бинарных сплавов из этих элементов.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность композитных электродов проводилось с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. В процессе исследований

установлено, что потенциалы анодных максимумов электроокисления наноразмерных частиц металлов, осажденных на поверхность композитных электродов, зависят от размера наночастиц и могут быть описаны соотношением, учитывающим дисперсность наночастиц.

Картина селективного или равномерного электроокисления металла из бинарного электролитического осадка может в значительной степени отличаться от вольтамперных кривых электроокисления индивидуальных компонентов, что связано со взаимодействием компонентов в электролитическом осадке при формировании на поверхности электрода на стадии электроосаждения механической смеси, твердого раствора переменного состава или интерметаллического соединения (ИМС). Разработан способ оценки фазового состава бинарных электролитических осадков, присутствующих на поверхности электрода или образующихся в процессе электроокисления сплава, по потенциалам максимумов селективного электроокисления электроотрицательных компонентов сплава. Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для вольтамперметрических измерений и для определения элементов с помощью метода ИВ, которые не имеют собственных максимумов электроокисления (платина, родий и др.).



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИЛИКОФОСФАТНЫХ ПЛЕНОК

¹Петровская Т. С., ²Козик В. В., ²Борило Л. П.,
²Кузнецова С. А., ¹Килин В. А.

¹Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск

²Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск

pts@tpu.ru

В работе исследованы поверхностные свойства тонких плёнок, полученных золь-гель методом. Пленки получали из коллоидных пленкообразующих растворов (ПОР). В качестве исходных веществ использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), ортофосфорную кислоту, хлорид кальция, растворитель этиловый спирт (95%). Пленки формировали на различных подложках (монокристаллический кремний, кварцевое стекло, др.) методом вытягивания (скорость до 30 см/мин) с последующей сушкой в муфельной печи при температуре 60 °С (1 час) и термообработкой при температуре 600 °С (30 мин). Дисперсные продукты (гидролизаты ПОР) получали сушкой влажного геля до воздушно-сухого состояния и использовали для рентгенофазового и термического анализов.

Измерение вязкости ПОР проводили с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,99 мм), термический анализ дисперсий – на дериватографе Q-1500 (от 25 до 1000 °С, атмосфера – воздух). Кинетические параметры и энергию активации рассчитывали с помощью метода Метцера-Горовица. Для рентгенофазового анализа (РФА) дисперсных продуктов использовали дифрактометр

ДРОН-3М ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1,5418$ нм). Инфракрасные спектры пленок на кремнии, отожженных при различных температурах, изучали в области частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью спектрофотометра Perkin Elmer FTIR-Spectrometer. Для исследования микроструктуры пленок использовали растровый электронный микроскоп Philips SEM-515 при ускоряющем напряжении 30 кэВ. Морфологию поверхности пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа NtegraAURA (диаметр кремниевой иглы 2–5 нм) и бесконтактного 3D-профилометра MICRO MEASURE 3D station (STIL), адгезионные свойства пленок – с помощью CSEM Micro Scratch Tester. Толщину пленок измеряли с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм) при измерении в 5-ти точках по всей поверхности образца.

Установлено, что наряду с аморфной структурой пленки содержат кристаллические фазы в виде кристаллических форм SiO_2 , волластонита CaSiO_3 , пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, хлорапатита. ИК спектры показывают наличие в пленках кремнийкислородных и фосфоркислородных атомных групп, $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдров, $[\text{CaO}_6]$ – октаэдров, а также присутствие воды и групп OH. Для оценки морфологии определены параметры шероховатости поверхности пленок, площадь удельной поверхности ($18\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$), размер пор ($17\text{--}20$ нм). В зависимости от температуры термообработки (60 и 600 °C) значения pH поверхности изменяются от 3,8 до 10,8. Толщина пленок регулируется от 90 мкм и больше в зависимости от поставленной задачи. По данным атомно-силовой микроскопии при содержании SiO_2 50–65 % образуются структурированные пленки с развитым рельефом, высокой шероховатостью и адсорбционными свойствами, которые могут использоваться для

регулирования поверхностных свойств функциональных материалов.

ГОРЕНИЕ КАМЕННОГО УГЛЯ В ВОЗДУХЕ С ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКА ОКСИДА МЕДИ (II)

Котина Р. Е., Ильин А. П., Роот Л. О.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, ilyin@tpu.ru*

Каменный уголь является одним из перспективных энергоносителей органического происхождения. Актуальность исследований связана с проблемой повышения ресурсо- и энергоэффективности в получении тепловой энергии при сгорании каменного угля. В связи с этим, было проведено исследование влияния добавок нанопорошка оксида меди (II) на процесс сгорания каменного угля в воздухе.

Целью работы было сравнение теплоты сгорания каменного угля с добавками нанопорошка оксида меди (II) с теплотой сгорания исходного каменного угля.

Нанопорошок оксида меди (II) получали с помощью электрического взрыва проводников в среде газообразного аргона с добавкой 20 об. % кислорода. Полученный нанопорошок смешивали с измельченным углем и подвергали дифференциально-термическому анализу (термоанализатор SDT Q 600). Установлено, что скорость сгорания угля в смеси CuO (3,2 мас. %) увеличивалась в 7,7 раз в сравнении с углем без добавки, что связано с каталитическим эффектом. При этом на 197 МДж/т возросла теплота сгорания угля в воздухе. Согласно экспериментальным данным сгорание угля происходило в

две стадии. На первой стадии окисления угля наблюдалась десорбция газообразных веществ, сопровождавшаяся экзотермическим эффектом. Процесс окисления на второй стадии характеризовался высокой скоростью и сопровождался повышением теплоты сгорания, что указывает на каталитическое горение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астанов А. С. Перспективы мировой энергетики. – М.: ТЭК, 2000. – 302 с.
2. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Тихонов Д. В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Смирнова В. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

e-mail: smirnovavv@tpu.ru

Исследовано влияние постоянного электрического поля и среды электролита на размер, кристаллическую структуру и свойства диоксида титана. Актуальность работы обусловлена возможностью широкого применения TiO_2 : производство пьезокерамики, сегнетоэлектриков, конденсаторов большой емкости, фотокатализаторов, сорбентов и пр. Диоксид титана синтезирован [1] с помощью метода гидролиза $TiCl_4$ с последующей нейтрализацией щелочью, отмывкой от ионов хлора дистиллированной водой и прокаливанием при 700 °С.

Полученный диоксид титана помещали в среду различных электролитов (H_2O , растворы $NaCl$, $NaOH$, HCl), подвергали воздействию ультразвука и постоянного электрического поля. Исследование поверхности и свойств диоксида титана после его обработки проводили с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА), инфракрасной спектроскопии (ИК), газоадсорбционного анализа с низкотемпературной сорбцией азота.

Согласно данным РФА температура прокаливания $700\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить полиморфный диоксид титана (анатаз–рутил) с преобладанием термодинамически устойчивой при высоких температурах фазы рутил. По результатам дифференциального термического анализа установлено отличие образцов TiO_2 : при прокаливании до $450\text{ }^\circ\text{C}$ вес всех образцов диоксида титана уменьшался, в то же время при дальнейшем повышении температуры вес образцов диоксида титана, обработанных в щелочной и кислой средах увеличился, а для образцов, обработанных в нейтральной среде, продолжал уменьшаться. Подобный эффект связан с формированием разного количества кислородных вакансий в кристаллической решетке диоксида титана и их заполнением при нагревании в атмосфере воздуха. Среда электролита также оказывает влияние на $S_{уд}$ образцов: использование растворов соли, кислоты или щелочи позволяет повысить $S_{уд}$ образцов до двух раз (с 4 до $8\text{ м}^2/\text{г}$).

Таким образом, в работе показана возможность управления свойствами поверхности диоксида титана с использованием постоянного электрического поля и среды электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова В.В. Разработка технологии получения функциональных сорбентов на основе TiO_2 / В.В. Смирнова // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.11. НИ ТПУ, Томск, 2014.–19 с.с.

СИНТЕЗ НИТРИДОВ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В СМЕСЯХ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Роот Л. О., Шинкевич Е. В., Кривошеина В. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

Исследования продуктов сгорания в воздухе нанопорошков алюминия, титана, циркония, ниобия, тантала, хрома и др., а также смесей их оксидов с нанопорошком алюминия показали, что в составе продуктов их сгорания в воздухе содержались в виде самостоятельных кристаллических фаз соответствующие нитриды. Появилась альтернатива синтезу аммиака по Габеру со стороны низкотратного синтеза нитридосодержащих композитов и гидролиза. Для масштабного производства технической керамики с помощью сжигания смесей порошков металлов и их оксидов в воздухе необходимо определить оптимальные параметры режимов горения и составы смесей для синтеза нитридосодержащих образцов заданного состава. В связи с этим актуальной является проблема оценки характеристик синтезируемых нитридосодержащих материалов.

Целью данной работы являлась диагностика фазового и химического состава нитридосодержащих образцов,

полученных сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония.

Для определения выхода нитридов титана и циркония были использованы данные рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Дифрей-401), позволившие определить не только наличие различных фаз в образцах, но и их соотношение. Установлено, что нитрид титана являлся основной кристаллической фазой в продуктах сгорания смесей диоксида титана с нанопорошком алюминия при содержании последнего 35–55 мас. % в исходной смеси. Максимальный выход нитрида титана (83 отн. %) соответствовал смеси, содержавшей до сжигания 43 мас. % нанопорошка алюминия. Максимальный выход нитрида циркония наблюдался для смесей, содержавших от 20 до 60 мас. % нанопорошка алюминия в смесях с диоксидом циркония. При этом выход нитрида циркония достигал максимального значения (56 отн. %) при содержании нанопорошка алюминия в исходной смеси 67 мас. %.

С помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM 515, Philips) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (EDAX ECON IV) были проведены исследования химического состава образцов в произвольно выбранных точечных и линейных участках. Проведенные исследования показали, что продукты сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе содержат 12,2–15,6 ат. % связанного азота, который входит в состав нитридов алюминия, титана и циркония в виде самостоятельных кристаллических фаз. Особенностью химического состава конечных продуктов сгорания исследованных смесей является неравномерное распределение элементов по образцу: имеются области

повышенного содержания металлов, кислорода, азота. Процесс формирования нитридов происходит при высокой температуре в условиях теплового взрыва. Таким образом, неравномерное распределение кристаллических фаз продуктов сгорания является следствием неравновесности протекания физико-химических процессов при горении.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05385.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА СТРУКТУРЫ РУТИЛА

Ильин А. П., Соболева Д. Р.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, genchem@tpu.ru*

Интерес к порошкам диоксида титана возрастает во всем мире из-за его уникальных свойств [1]. Под действием солнечного излучения на поверхности диоксида титана в присутствии воды происходит образование пероксида водорода и активного кислорода, которые уничтожают различные бактерии. Вместе с тем, диоксид титана обладает хорошими сорбционными свойствами [2]. На основе диоксида титана разработан полифункциональный сорбент, способный сорбировать на поверхности катионы тяжелых металлов, анионы солей и фенол, что является определяющим в очистке воды.

Диоксид титана получали путем гидролиза тетрахлорида титана с последующей нейтрализацией хлороводородной кислоты и отмывкой образовавшегося хлорида натрия декантацией до электрического сопротивления раствора над осадком до 300 кОм/см. Концентрированную суспензию высушивали при

комнатной температуре. Исследование с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр «Дифрей-401») и термогравиметрии показало, что высушенный диоксид титана характеризуется рентгенаморфной структурой и при нагревании десорбируется адсорбированная на поверхности вода и в несколько стадий десорбируется связанная вода. При ~ 600 °С происходит фазовый переход анатаз – рутил, сопровождающийся экзоэффектом. При нагревании площадь удельной поверхности диоксида титана возрастает до $140 \text{ м}^2/\text{г}$, но с 400 °С начинает уменьшаться до $20 \text{ м}^2/\text{г}$ при 600 °С. Таким образом, нанодисперсный порошок диоксида титана получается в виде анатаза или в виде полифазной системы анатаз – рутил. При дальнейшем прокаливании площадь удельной поверхности уменьшается до $4 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Дешко И. И., Пахарь Т. А. Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32. – № 3. – С. 309–323.
2. Смирнова В. В., Ильин А. П. Влияние постоянного электрического поля на сорбционные свойства диоксида титана // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6 (часть 6). – С. 1366–1371.

ИЗМЕРЕНИЕ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМ НАНОПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ, ОБЛУЧЕННОМ ПОТОКАМИ ЭЛЕКТРОНОВ

Мостовщиков А. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск
pasembellum@mail.ru*

Возрастающий интерес к порошкам и нанопорошкам алюминия [1] обусловлен их использованием в качестве спекающих добавок в порошковой металлургии, в качестве высокоэнергетических добавок в ракетные топлива и пиротехнические смеси. Кроме того, развитие и распространение технологий 3D печати требует создания порошковых материалов, способных спекаться при низких энергозатратах на разогрев и за короткий промежуток времени. Одним из возможных путей решения этой проблемы является облучение порошковых материалов высокоэнергетическими потоками электронов, что приводит к запасанию энергии в нанопорошке.

Для облучения нанопорошка алюминия использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ. Измерение эндоэффекта плавления алюминия показало, что с увеличением дозы облучения величина теплового эффекта в целом возрастает, но для образца 8 его величина снижается на ~ 5 Дж/г. Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе в целом возрастает с увеличением дозы облучения. Учитывая большую степень окисленности образца на 1,9 % и меньший тепловой эффект, увеличение дозы облучения с 45.0 кГр до 54.0 кГр не приводит к повышению запасенной энергии. Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410°C до 460°C и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44.4 % до 58.3 %: её зависимости от дозы облучения не установлено. Максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (поглощенная доза 45.0 кГр), на 2576 Дж/г превышает тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия и в 6 раз превышает стандартную теплоту плавления алюминия (400 Дж/г) [2].

Таким образом, модифицирование нанопорошка алюминия путем облучения потоком ускоренных

электронов можно использовать для увеличения удельного энергосодержания и последующего тепловыделения при окислении нанопорошка алюминия в различных технологических процессах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05385.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunt W.H., // Inter. J. Powd. Metal. – 2000. – V. 36. – P. 50–56.
2. Cox J.D., Wagman D.D., and Medvedev V.A., CODATA Key Values for Thermodynamics / Hemisphere Publishing Corp., New York, USA, 1989.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ГИПЕР- СКОРОСТНОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ В СИСТЕМЕ БОР-УГЛЕРОД.

¹Рахматуллин И. А., ¹Сивков А. А.,
¹Ивашутенко А. С., ²Найден Е. П.

¹Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, riam@tpu.ru

²Национальный исследовательский Томский
государственный университет, г. Томск

Карбид бора представляет собой материал с низкой плотностью и высокой твердостью, высокой химической и температурной стойкостью и способностью поглощения нейтронного излучения [1]. В связи с этим этот материал находит широкое применение в различных сферах, таких как износостойкие материалы, режущие инструменты, усиление металлических и керамических композитных материалов, а также в качестве материала поглотителя нейтронного излучения в ядерных реакторах [2]. Предложен прямой метод плазмодинамического синтеза с

использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя, позволяющий синтезировать наноразмерный карбида бора в течение короткого времени (~400 мкс) сверхзвукового истечения плазменной струи (~2 км/с) сильнотоочного разряда (~100 кА). Продукт синтеза представляет собой агломерат и состоит из частиц различного размера, в том числе наноразмерных. Исследование фазового состава показало, что продукт практически полностью состоит из кристаллического карбида бора (PDF2, # 01-075-0424) с небольшим содержанием примесей в виде углерода (PDF2, # 01-075-1621) и оксида бора (PDF2, # 00-006-0297), используемых в качестве исходных прекурсоров в виде порошкообразной смеси. Параметры решетки синтезированного карбида бора составляют $a=b=0,5601$ нм и $c=1,2088$ нм, что хорошо соответствует справочным данным, а средний размер областей когерентного рассеяния составляет 30,0 нм. Наличие примесей обусловлено незначительной эрозией графитовых электродов и наличием оксида бора в исходном борсодержащем прекурсор. Синтезированный с помощью плазмодинамического способа карбид бора был спечен с использованием искрового плазменного спекания при давлении спекания 60 МПа, скорости роста температуры 100 °С/мин. и с выдержкой при максимальной температуре спекания (1950 °С) 5 мин. Кажущаяся плотность образца после шлифовки была измерена с помощью геометрического способа и составила 99 %. Исследование фазового состава SPS-керамики показало, что на рентгенограммах обнаруживаются примеси оксида бора и углерода. Средняя величина микротвердости по диаметру образца достигает значения $HV=37\pm 1.0$ ГПа и трещиностойкости 6.5 ± 0.5 МПа·м^{1/2}. Полученные значения физико-механических характеристик образца отражают значительное повышение

твердости и прочности керамики в сравнении с образцами, полученными из порошков карбида бора микронного размера [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thvenot F. Boron carbide - a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. – 1990. № 6. p. 205- 25.
2. Mondal S., Banthia A. K. Low-temperature synthetic route for boron carbide // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. № 25. p. 287-291.
3. B. M. Moshtaghion, F. L. Cumbreira-Hernandez, D. Gomez-Garcia, S. de Bernardi-Martin, A. Dominguez-Rodriguez, A. Monshi, M. H. Abbasi. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C) // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. Vol. 33. – p. 361-369

О ВОЗМОЖНОСТИ КЛАССИФИКАЦИИ ФОРМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНО- И МИКРО- ЧАСТИЦ

*Минин И. В., Минин О. В.,
Шувалов Г. В., Харитошин Н. А.*

ФГУП «СНИИМ», г. Новосибирск, shuvalov@sniim.ru

В связи с активным развитием и использованием в науке и промышленности нанотехнологий появилась возможность получения частиц в виде нано- и мезо-объектов различных форм (сфероиды, пирамиды, конуса, призмы и т.п.). Каждая такая частица создается для наиболее эффективного решения конкретной задачи. Для моделирования в работе используется электромагнитное поле оптимальной конфигурации. Существенным аспектом указанной проблемы является возможность субдифракционной фокусировки электромагнитного поля,

например, сферическими или цилиндрическими диэлектрическими частицами – так называемый эффект «фотонных наноструй» [1-3].

До недавнего времени считалось, что такие частицы принципиально должны обладать высокой степенью пространственной осевой симметрией формы – сферы, сфероиды, цилиндры, диски. В то же время в [4, 5] показано, что фотонные струи могут быть сформированы и диэлектрическими частицами, не обладающими пространственной осевой симметрией формы.

В работе приведены результаты моделирования особенностей формирования фотонных струй от диэлектрических мезоразмерных частиц произвольной формы. Показатель преломления материала частиц был выбран равным 1,46 [4], диаметр сферической частицы был равен длине волны излучения при освещении линейно-поляризованной (по Y) плоской волной. Остальные частицы произвольной формы были «вписаны» в сферу указанных размеров. В работе обсуждается возможность классификации формы частиц по зарегистрированным характеристикам формируемых фотонных струй.

В статье представлены результаты численных расчетов интенсивности электромагнитного поля вблизи поверхности малых частиц. Исследован вопрос о локальных фокусах непоглощающей мезочастицы («фотонных мезоструях»). Установлено, что варьирование формы частицы и ее ориентации относительно направления падения излучения при фиксированных оптических параметрах ее материала позволяет эффективно управлять амплитудными и пространственными характеристиками области «фотонной мезоструи». В свою очередь обнаруженные закономерности позволяют разработать методы

классифицирования частиц по регистрации характеристик формируемых фотонных струй.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z. Chen, A. Taflove, V. Backman. Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles: a potential novel visible-light ultramicroscopy technique // Optics Express. 2004. No. 12(7). P. 1214-1220.
2. X. Li, Z. Chen, A. Taflove, V. Backman. Optical analysis of nanoparticles via enhanced backscattering facilitated by 3-D photonic nanojets // Opt. Express. 2005. No. 13(2). P. 526-533.
3. A. Heifetz, S.-C. Kong, A. V. Sahakian, A. Taflove, V. Backman. Photonic Nanojets // J. Comput. Theor. Nanosci. 2009. No 6(9). P.1979-1992.
4. V. Pacheco-Peña, M. Beruete, I. V. Minin, and O. V. Minin. Terajets produced by dielectric cuboids. Appl. Phys. Lett. 105, 084102 (2014)
5. Igor V. Minin, Oleg V. Minin, and Yuri E. Geints. Localized EM and photonic jets from non-spherical and non-symmetrical dielectric mesoscale objects: Brief review // Ann. Phys. (Berlin) 527, No. 7–8, 491–497 (2015)

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ В ГИПЕРСКОРОСТНОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ, ИСТЕКАЮЩЕЙ НА МЕДНУЮ ПРЕГРАДУ

Никитин Д. С., Сивков А. А.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

Карбид кремния обладает уникальным сочетанием физических свойств, которые позволяют использовать его для создания на его основе функциональной керамики, стойкой к внешнему воздействию, для

изготовления абразивных инструментов, полупроводниковых приборов. При использовании наноструктурированной керамики возможно добиться дополнительного улучшения свойств материала. Одним из путей получения нанопорошков карбида кремния является плазмодинамический метод. В основе технологии лежит проведение синтеза в гиперскоростной струе углерод-кремниевой электроразрядной плазмы, воздействующей на медную преграду. В настоящей работе анализируются возможные пути управления фазовым составом синтезируемого продукта.

Электроснабжение ускорителя осуществляется от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторов $C=6$ мФ и зарядным напряжением $U_{зар}$ от 2,0 кВ до 3,5 кВ. За счет изменения напряжения изменялась накапливаемая энергия W_c . Синтезированные в экспериментах порошкообразные продукты исследовались без предварительной подготовки с использованием методов рентгеновской дифрактометрии (XRD) (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, $Cu_{K\alpha}$ -излучение).

В таблице приведены результаты структурно-фазового анализа рентгенограмм, полученных с помощью программы PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF 4+. Согласно проведенному расчету, продукт плазмодинамического синтеза преимущественно содержит фазу SiC кубической сингонии.

При возрастании подводимой к ускорителю энергии W существенно увеличивается содержание карбида кремния и одновременно заметно уменьшается количество кремния в продукте синтеза, что свидетельствует о более эффективном карбидообразовании.

Таблица 1. Данные рентгеновской дифрактометрии

Фаза W, кДж	SiC	Si	C	C(Σ)
10,5	60,0	24,0	16,0	34
13,0	73,0	19,5	7,5	29,4
19,0	80,0	13,0	7,0	31
29,7	90,0	3,5	6,5	33,5

Таким образом, можно заключить, что осуществлен прямой плазмодинамический синтез нанопорошка кубического карбида кремния. Установлено, что управление фазовым составом порошкообразного продукта синтеза возможно осуществлять с помощью изменения уровня подведенной к ускорителю энергии в диапазоне от 10 до 30 кДж при воздействии плазменной струи на медную преграду.

ПОЛУЧЕНИЕ SPS-TiN-КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЕРЕМОЛОТОГО ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Евдокимов А. А., Сивков А. А., Герасимов Д. Ю.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск
kraamis@gmail.com*

В ранних работах [1–2] была показана возможность осуществления полного цикла получения субмикроструктурной керамики на основе продукта плазмодинамического синтеза. Как было отмечено, в работе [3] дисперсность базового продукта оказывает существенное влияние на характеристики спеченной керамики.

После плазмодинамического синтеза порошок TiN был подвергнут обработке на планетарной мельнице в течение 25 минут с использованием стальных шаров при скорости вращения 1500 об/мин и соотношении массы шаров к массе порошка 60:1. Насыпная плотность порошка TiN увеличилась в 3 раза с 0,18 г/см³ до 0,6 г/см³.

Искровое плазменное спекание порошковых проб до и после дезагломерации проведено при следующих параметрах режима спекания: $V_T=850^\circ\text{C}/\text{мин}$, $T=1300^\circ\text{C}$, $P=80$ МПа без выдержки при постоянной температуре. Спеченный образец представлял собой «таблетку» диаметром 15 мм и толщиной 3 мм.

Перемещение пуансона для пробы из активированного порошка составило ~1,75 мм (в сравнении с ~3,5 мм при неактивированном порошке) при практически одинаковых массах порошков. Процесс спекания также занял вдвое меньшее время.

Твердость данных образцов, измеренная по методу Виккерса, составила 21 ГПа для недезагломерированного порошка и 17 ГПа для дезагломерированного, при относительных плотностях 92% и 93,5%, соответственно. Из XRD-картины видно, что в материале керамики присутствуют кристаллические фазы железа и нитрида железа, с суммарным содержанием до 10,0%.

Единственной причиной попадания железа в состав исходного порошка может быть его абразивная наработка с поверхности стальных шаров в планетарной мельнице. Важнейшим результатом обработки ультрадисперсных порошков (УДП) является отсутствие в материале «очаговых» дефектов и получение достаточно однородного керамического материала.

Таким образом, активирующая обработка УДП TiN в планетарной мельнице обеспечивает исключение агломерации и, вызываемое наличием агломератов, образование «очаговых» дефектов в материале SPS-TiN-керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы / А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, А.Я. Пак, А.А. Евдокимов // Нанотехника. – 2009. - № 2(18). – с. 38-43.
2. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. – 2004. – Vol.5. – №45. – PP. 78-82.
3. Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.О. Хасанов, Ю.А. Бирюков, А.А. Качаев, З.Г. Бикбаева, В.В. Полисадова, Т.В. Милованова // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 5/2. С. 270-275.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТОПЛИВО- СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

¹*Ильин А. П.,* ²*Шувалов Г. В.,* ²*Клековкина М. Г.,*
³*Ясырова О. А.,* ²*Минин И. В.,* ²*Минин О. В.*

¹*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

²*ФГУП «Сибирский государственный ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт метрологии», г. Новосибирск*

³*Омский институт водного транспорта
ФГБОУ ВПО «НГАВТ», г. Омск*

Нанопорошки (НП) меди, латуни и интерметаллидов находят широкое применение в качестве металлоплакирующих добавок в масла и смазки [1]. В последнее время возрос интерес к их использованию для повышения срока службы машин и механизмов. Для этого применяют металлоплакирующие смазочные материалы, которые представляют собой суспензии нанопорошков металлов в маслах.

Исследуемые образцы НП получали с помощью электрического взрыва [2] проводников диаметром 0,35 мм, с содержанием металлов 99,0 мас. %.

Реакционную способность НП определяли по четырем параметрам химической активности [3]: температуре начала окисления, максимальной скорости окисления, степени окисленности НП и удельному тепловому эффекту окисления.

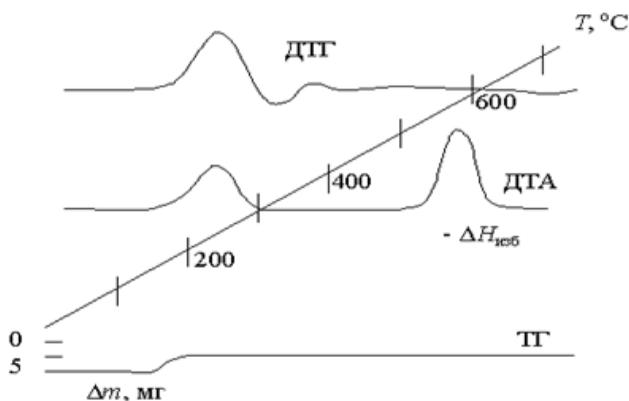


Рисунок. Дериватограмма нанопорошка меди (скорость нагрева 10 град/мин, атмосфера – азот).

Согласно термограмме (рис.) нагревание нанопорошка меди в среде очищенного азота приводит к повышению массы при 160 °С, которое сопровождается экзоэффектом, а при температуре выше 500 °С наблюдается также экзоэффект, не сопровождающийся изменением массы. Этот эффект связан с выделением запасенной энергии, являющейся инициатором спекания и образования металлоплакирующей пленки в процессе трения. Аналогичные свойства имеют и другие электровзрывные нанопорошки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буланов В. Я., Кватер Л. И., Долгаль Т. В. и др. Диагностика металлических порошков. М. : Наука, 1983, 278 с.
2. Назаренко О. Б., Тихонов Д. В. Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 87 с.
3. Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4.– С. 58–62.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ДОБАВКОЙ «НАНОКОР-Ф»

**Шувалов¹ Г. В., Ильин⁴ А. П., Клековкина¹ М. Г.,
Ясырова² О. А., Минин³ И. В., Минин³ О. В.**

¹*ФГУП «Сибирский государственный ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт метрологии», г. Новосибирск*

²*Омский институт водного транспорта (филиал)
ФГОУ ВПО «Новосибирская государственная
академия водного транспорта»*

³*ФГОУ ВПО «Сибирская государственная
геодезическая академия»*

⁴*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск*

В настоящее время известно большое количество различных наномодификаторов и добавок для металлоплакирующих составов и готовых к применению металлоплакирующих смазочных составов [1]. Например, известен противоизносный наномодификатор «Стрибойл». Он используется в качестве добавки в смазочные материалы для получения в процессе эксплуатации защитного покрытия, компенсирующего износ деталей узлов трения механизмов (двигателей внутреннего сгорания, дизелей, компрессоров, подшипников и пр.) при проведении приработки или восстановительного ремонта.

Известны российские и зарубежные [2] металлоплакирующие смазочные составы, из которых при трении наносятся пленки меди и медных сплавов, например «Гарант». В США выпускаются в промышленных масштабах добавки на основе порошков сплавов меди «Restorer» и «Repower», а во Франции, также

на основе порошков сплавов меди, производится добавка «Metal-5».

Вместе с тем, до сих пор остается неясным как влияет добавка на свойства исходного масла. В этой связи, данная работа посвящена исследованию влияния наномодифицирующей добавки на физико-химические свойства модифицируемого нефтепродукта.

Новая добавка «НаноКОР-F» содержит ультрадисперсные алмазы и совместима с любыми минеральными и синтетическими маслами. Ультрадисперсные наноалмазы представляют собой мельчайшие частицы углерода в форме алмаза. Эти частицы при добавлении их в смазочные материалы, могут заполнять собой микронеровности на поверхности металла, делая трущиеся поверхности более гладкими. Тем самым, использование наноалмазов в качестве присадок к маслам позволяет снижать потери на трение и экономить энергоресурсы.

Основные физико-химические показатели моторного масла М-14Г2ЦС после модифицирования добавкой «НаноКОР-F», а именно: кинематическая вязкость, температура вспышки в открытом тигле, плотность, массовая доля воды и щелочное число остались, практически, без изменений. В то же время, массовая доля механических примесей в модифицированном масле увеличилась почти в два раза. Эта особенность должна учитываться при использовании восстанавливающей добавки «НаноКОР-F».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркунов Д.Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 1989. 328 с.
2. Патент № 1730842. Ильин А.П., Краснятов Ю.А., Елизаров А.В., Чернов М.Г. Смазочный состав. Приор. от 14.02.1990.

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АКТИВНОСТИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ В УСЛОВНО-ГЕРМЕТИЧНОЙ ТАРЕ

Ильин А. П., Тихонов Д. В., Корнилов С. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, dv_1@mail.ru*

Известно, что при хранении нанопорошков алюминия (НПА) происходит их деградация: снижается содержание металлического алюминия, наблюдаются структурные изменения как в самом металле, так и в оксидно-гидроксидной оболочке, снижается химическая активность по отношению к различным реагентам. В связи с этим возникает проблема сохранения металлического алюминия в НПА, поэтому определение его содержания и химической активности при хранении является актуальной задачей [1].

Целью данной работы являлось определение содержания металлического алюминия и его параметров химической активности для серии нанопорошков алюминия при хранении в течение 16 лет в условно-герметичной таре.

В работе использовали НПА, полученные в условиях взрыва алюминиевого проводника в аргоне [2]. Образцы получали при увеличении с 18 до 30 кВ подаваемого на проводник напряжения с шагом 2 кВ. Реакционную способность НПА определяли по четырем параметрам химической активности: температура начала окисления, максимальная скорость окисления, степень окисленности и удельный тепловой эффект окисления. Для расчета этих параметров использовали термограммы.

Установлено, что температура начала окисления НПА после их хранения в течение 16 лет в условно-герметичной таре в целом повысилась, но на различную величину для исследуемых образцов (на 16-163 °С).

Приrost веса образцов нанопорошков алюминия при нагревании до 800°C в среде воздуха после хранения (16 лет) увеличился. За счет образования более окристаллизованной оксидной пленки на поверхности наночастиц снизилась вероятность их спекания и повысилась вероятность их более полного окисления.

Максимальная скорость окисления НПА после хранения (16 лет) изменилась разнонаправленно: для трех образцов она снизилась в 3,5–10,8 раз, а для четырех образцов она увеличилась в 1,7–3,5 раз. Вероятно, на термическую устойчивость оксидной защитной плёнки повлияли условия электрического взрыва и пассивирования.

Образцы НПА 1 и 4 после получения и короткого срока хранения характеризовались минимальным тепловым эффектом, а образец 6 – максимальным. После их хранения в течение 16-ти лет величина тепловых эффектов окисления образцов 2 и 5 соответствовала максимальным значениям 12546 и 12407 Дж/г, соответственно, а образец 6 – минимальным (9524 Дж/г).

После хранения в течение 16 лет в условно-герметичной таре содержание металлического алюминия для серии исследуемых образцов снизилось на 9,4–18,0 мас. %, то есть до 69,9–79,1 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А. П., Ляшко А. П., Федущак Т. А., Барбашин Я. Е. Особенности взаимодействия малых частиц металлов с реагентами//Физика и химия обработки материалов. – 1999. – №2. – С. 37–42.
2. Назаренко О. Б., Ильин А. П., Тихонов Д. В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. – 274 с.

ЭЛЕКТРОВЗРЫВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Назаренко О. Б., Тихонов Д. В.

*Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, г. Томск, obnaz@mail.ru*

Электрический взрыв проводников относится к действию концентрированной энергии на металлы [1]. В условиях быстрого электрического взрыва в проводник за 1–3 мкс вводится электрическая энергия более энергии сублимации металла проводника, после чего проводник диспергируется на пар и капли, которые быстро охлаждаются, разлетаясь со скоростью 1–3 км/с от оси проводника. С повышением вводимой в проводник энергии бимодальное распределение частиц по диаметру смещается и перераспределяется в область уменьшения диаметра частиц. При взрыве проводников в химически инертных газах в процессе взрыва формируются частицы металлов и сплавов, а в химически активных средах – частицы химических соединений [2]. При использовании в качестве среды, окружающей проводник, жидкостей и твердых веществ изменяются не только параметры формирования химических соединений, но и за счет более плотной среды изменяется химический и фазовый состав продуктов взаимодействия. Например, при взрыве вольфрамового проводника в ацетилене образуется W_2C , а при взрыве в твердом парафине – стехиометрический WC . Недостатками электровзрывной технологии является низкая производительность установок и высокая себестоимость нанопорошков [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 с.
2. Назаренко О. Б. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: автореф. дис. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. – Томский политехнический университет; НИИ высоких напряжений. – Томск, 2006. – 39 с.
3. Назаренко О. Б., Ильин А. П., Тихонов Д. В. Электрический взрыв проводников: получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. – Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 284 с.

РЕШЕНИЕ

**ВСЕРОССИЙСКОГО НАУЧНО-
ПРАКТИЧЕСКОГО СЕМИНАРА С
МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

**«ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ
НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

Круглый стол участников семинара отмечает, что, несмотря на кризис в России, научное направление «Нанотехнологии» продолжает развиваться низкими темпами. Ориентирование страны на освоение сырья привело к сокращению исследований и программ. Тем не менее, усилиями некоторых ученых исследования способов получения, изучение свойств и поиск наиболее эффективных областей применения наноматериалов продолжается, что отражено в докладах семинара. Семинар отмечает, что в Томске сложилась научная школа по нанотехнологиям, включающая ряд профессоров (В. А. Архипов, В. И. Верещагин, А. А. Громов, А. П. Ильин, В. В. Козик, А. Г. Коротких, А. В. Коршунов, В. П. Кривобоков, М. И. Лернер, О. Б. Назаренко, Г. Е. Ремнев, А. А. Сивков, О. П. Толбанов, Т. А. Хабас, В. В. Коробочкин, О. Л. Хасанов), устойчивая к кризисным явлениям в экономике России. Достижениями школы являются: разработка 4-х стандартов на нанопорошки, понимание необходимости новой концепции для аттестации метастабильных систем, к которым относятся наноматериалы; научное обоснование химического связывания азота воздуха при горении

нано- и микророшков; организация исследований по синтезу новых веществ в плазме гиперзвуковой струи; организация опытно-промышленного производства нанопорошков металлов, сплавов и их химических соединений с использованием электрического взрыва; разработка электрохимических методов синтеза частиц благородных металлов и электрохимические методы диагностики нанопорошков и наночастиц; начато изучение биологического влияния нанопорошков на человеческий организм и рассмотрены вопросы техники безопасности при работе с нанопорошками.

Особо следует отметить, что в Национальном исследовательском Томском политехническом университете действует несколько магистерских программ по нанотехнологиям, одна из которых «Методы получения наноматериалов, их структура и свойства», которые направлены на подготовку будущих специалистов в области «High-tech».

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ, РЕКОМЕНДОВАННЫЕ СЕМИНАРОМ

Нанопорошок – порошок, среднеповерхностный диаметр частиц которого не превышает 100 нм.

Наноматериал – консолидированный материал, построенный из фрагментов структуры (кристаллитов), имеющих размер менее 100 нм, хотя бы по одной оси в пространстве.

Нанозерно – область (диаметром ≤ 100 нм) в структуре компактного материала, имеющая определенный химический и фазовый состав и

характеризующаяся плавно меняющимся составом с окружающимися нанозернами.

Ультрадисперсный порошок – порошок, частицы которого хотя бы в одном направлении имеют размер, сравнимый с масштабом какого-либо физического явления или процесса, например, с длиной свободного пробега электрона, с размерами фонона, полярона и др.

Наносостояние вещества – это структурно-энергетическое состояние вещества, диспергированного до уровня наночастиц, установившееся в результате взаимного влияния поверхности и объема в наночастице.

Запасенная энергия наночастицы – это энергия (теплота, электрические потоки, электромагнитное и акустическое излучение), выделяющаяся при нагревании, сжатии, или другом воздействии на частицу в результате перехода из метастабильного в стабильное состояние.

Запасенная энергия нанопорошка – энергия, выделяющаяся в результате перехода отдельных частиц из метастабильного в стабильное состояние и в результате спекания частиц с уменьшением их площади удельной поверхности.

Избыточная запасенная энергия – это дополнительное количество энергии, выделяющееся при воздействии на нанопорошок, к количеству энергии, выделяющейся при воздействии на нанопорошок, частицы которого находятся в равновесном состоянии. Избыточная энергия характерна для наночастиц, сформировавшихся в сильно неравновесных условиях, например, в условиях электрического взрыва проводников.

Нанотехнология – это получение нанопорошков и компактных наноматериалов с характерными размерами нанозерна ≤ 100 нм, а также изготовление устройств или элементов устройств размерами ≤ 100 нм.

Модели строения наночастиц:

консолидированные кластеры (поликластерная модель);

слои вещества различной рентгеновской плотности и заряда (слоевая модель).

Наноплёнки – островковые и сплошные пленки, толщина которых не превышает 100 нм.

Плёночные структуры – это совокупность самой пленки и подложки.

Температура спекания ($T_{\text{сп.}}$) – стартовая температура начала тепловыделения и уменьшения площади удельной поверхности. Определяется величиной энергии активации при переходе из метастабильного в стабильное состояние.

Температура в волне спекания ($T_{\text{в.с.}}$) – температура, достигаемая при спекании, которая определяется величиной запасенной порошком энергии.

Температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) – температура начала увеличения массы образца.

Степень окисленности (превращения) (α) – отношение массы окисленного порошка к его исходной массе.

Максимальная скорость окисления (V_{\max}) – скорость максимального увеличения массы образца.

Удельный тепловой эффект (ΔH) – тепловой эффект, соответствующий увеличению массы и приведенный к единице массы окисленного образца.

Среднеповерхностный диаметр пор (\bar{a}_n) – условный диаметр пор, рассчитанный из величины площади удельной поверхности при условии, что все поры одинаковы по диаметру.

Пороговый эффект – многократное изменение одного из параметров (характеристики) образца при сравнительно небольшом изменении другого параметра.

Подготовил: Эксперт ФГБНУ
Минобразования и науки РФ,
к.х.н., д.ф.-м.н. А. П. Ильин

ПРИЛОЖЕНИЕ

№ 0001200


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1078/2

об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действительно до "10" декабря 2014 г.

Настоящее свидетельство удостоверяет,
что на основании положительных результатов испытаний
утвержден тип стандартного образца

ГСО теплового эффекта окисления нанопорошков металлов
наименование ГСО

разработанный ФГУП "СНИИМ", г.Новосибирск,
наименование организации-разработчика

ГОУ ВПО ТПУ ОСП "НИИ ВН", г. Томск

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
ГСО 9458-2009

и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему свидетельству

Заместитель Руководителя


Крутиков В. Н.
30 " 12 . 09


М. П.

№ 0001202

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1079/2

об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действительно до "10" декабря 2014 г.

Настоящее свидетельство удостоверяет,
что на основании положительных результатов испытаний
утвержден тип стандартного образца

ГСО степени окисленности нанопорошков металлов
наименование ГСО

разработанный ФГУП "СНИИМ", г.Новосибирск,
наименование организации-разработчика

ГОУ ВПО ТПУ ОСП "НИИ ВН", г. Томск

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
ГСО 9459-2009

и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему свидетельству

Заместитель Руководителя


М. П.

Крутиков В. Н.
20 " 12 . 09

№ 0001204


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1080/2
об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действительно до "10" декабря 2014 г.

Настоящее свидетельство удостоверяет,
что на основании положительных результатов испытаний
утвержден тип стандартного образца

ГСО температуры начала окисления нанопорошков металлов
наименование ГСО

разработанный ФГУП "СНИИМ", г.Новосибирск,
наименование организации-разработчика
.....
ГОУ ВПО ТПУ ОСП "НИИ ВН", г. Томск

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
ГСО 9460-2009

и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему свидетельству

Заместитель Руководителя


Крутиков В. Н.
30.12.09

№ 0001206

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1081/2
об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действительно до "10" декабря 2014 г.

Настоящее свидетельство удостоверяет,
что на основании положительных результатов испытаний
утвержден тип стандартного образца

ГСО относительного содержания размерных фракций нанопорошка
наименование ГСО
.....
алюминия в диапазоне 50-500 нм

разработанный ФГУП "СНИИМ", г.Новосибирск,
наименование организации-разработчика
.....
ГОУ ВПО ТПУ ОСП "НИИ ВН", г. Томск

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
ГСО 9461-2009

и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему свидетельству

Заместитель Руководителя


М. П.

Крутиков В. Н.
30.12.09

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

**ИНСТРУКЦИЯ № 14
по охране труда при работе с нанопорошками
на кафедре ОНХ**

Кафедра общей и неорганической химии (ОНХ)
Корпус 2 к. 209-210

Томск – 2015

Инструкция 14
по охране труда при работе с нанопорошками



Инструкции по охране труда
ИОТ каф. ОНХ 17.07 - 14

СОГЛАСОВАНО
Председатель профкома ТПУ

Н.М.Глушко
« 23 » 04 2015 г

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФВТ

А.Н.Яковлев
« / » / 2015 г

Начальник ООТ

Т.Ю.Тригубенко
« 23 » 04 2015 г

ИНСТРУКЦИЯ № 14
по охране труда при работе с нанопорошками на кафедре ОНХ

К нанопорошкам (НП) относятся порошки, размер частиц которых составляет от 10 до 100 нм [1]. Свойства нанопорошка сохраняются, если в его составе содержится более 20-30 отн.% наноразмерных частиц. Нанопорошки характеризуются низкой температурой спекания, а НП металлов имеют низкую температуру начала окисления, склонны к воспламенению в воздухе и к спеканию при комнатной температуре в инертной атмосфере или при хранении в условно герметичной таре. При спекании выделяется теплота, за счет чего происходит нагрев тары и возможное её разрушение с последующим возгоранием нанопорошков.

Реакционная способность НП не ограничивается химическим взаимодействием. Для них наблюдается диффузионное взаимодействие практически со всеми материалами, например НП Al с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С повышением дисперсности веществ их токсичность возрастает [2]. Токсичность НП многократно выше, чем грубодисперсных порошков; даже обычно инертные вещества в виде НП становятся биологически активными веществами, способными проникать через кожу человека. По токсичности НП сравнимы с парами веществ, которые чаще представляют собой совокупность кластеров-частиц, диаметр которых менее 10нм.

Нанопорошки на человека оказывают токсическое действие: ПДК для НП не определены и в нормативах Минздрава отсутствуют. Для НП Al, Ni определены ПДУ загрязнений 4 и 2 г/м³ соответственно

Максимальная температура окисления (горения) –V (max).

Этот параметр для НП металлов изменяется в широком интервале: для НП алюминия наблюдается тление (медленное горение). А для НП титана горение происходит с высокой скоростью, иногда сопровождается детонационной волной.

При прочих равных параметрах высокая скорость горения повышает опасность возгорания горючих и обычно не горючих материалов за счет высокой температуры в зоне горения, протекающего практически в адиабатических условиях. Следовательно, чем выше скорость горения, тем выше пожароопасность НП.

Степень окисленности превращения НП.

Степень окисленности (α_{ox}) НП – это степень превращения металла (оксида) при нагревании НП в воздухе до определенной температуры (600, 1000, 1200°С).

При прочих равных параметрах, чем выше степень окисленности, тем выше

стр. 2 из 8

тепловой эффект, температура в зоне реакции и выше пожароопасность данного НП.

Удельный тепловой эффект при окислении в воздухе при нагревании - ΔH .

Процесс окисления (горения) связан с выделением запасенной химической энергии. Величины тепловых эффектов (энтальпий с обратным знаком) приведены в справочниках[5]. Тепловой эффект (Дж/г, кДж/моль) является также существенным параметром, характеризующим пожароопасность НП. При прочих равных параметрах, чем больше удельный тепловой эффект, тем выше температура сгорающего НП и, соответственно, его пожароопасность.

Вещества несовместимые с НП металлов.

Их можно разделить на ряд групп:

- неорганические окислители: NaClO_4 , NH_4ClO_4 , KClO_3 , NaNO_3 , MnO_2 , MoO_3 , WO_3 , HNO_3 , H_2O_2 , I_2 , Na_2O_2 , KO_2 ;
- гидроскопичные и кристаллогидраты: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; обычные соли: CaSO_4 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , BaSO_4 ,
- органические вещества: порошки полиэтилена, полипропилена, суспензии в маслах, этиленгликоле, глицерине, смеси с нитропроизводными, CCl_4 , Ca , Mg , Ti , Zr , циаль, серосодержащие: Cu , Ag , Fe , Bi и сера.

Пожаро- и взрывоопасные смеси НП:

- смеси НП алюминия, титана, цинка и железа с перманганатами, манганатами, хроматами, бихроматами, нитратами, хлоратами, броматами, иодатами, перхлоратами, перброматами, периодатами и ангидридами соответствующих кислот;

Особо взрывоопасные смеси:

- НП Al + MnO_2 ,
- НП Al + $\text{MoO}_3(\text{WO}_3)$,
- НП Al + НП Fe ,
- НП Cu + S порошок,
- НП Cu + I_2 порошок.

Перечень параметров, определяющих пожароопасность нанопорош [4].

- температура начала окисления ($t_{\text{но}}$) НП при его нагревании в воздухе: если $t_{\text{но}}$ менее $50\text{ }^\circ\text{C}$, то это свидетельствует о недостаточном пассивировании НП или о его пирофорности. С такими НП можно работать только в среде аргона или провести пассивирование небольшими добавками воздуха в аргон или нанесение функциональных защитных покрытий.

1. Общие требования безопасности

- 1.1 К самостоятельной работе с нанопорошками допускаются работники:
– в возрасте не моложе 18 лет,

Инструкция 14
по охране труда при работе с нанопорошками



Инструкции по охране труда
ИОТ каф. ОНХ 17.07 - 14

- прошедшие медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья;
 - имеющие профессиональную подготовку, соответствующую характеру работ;
 - прошедшие обучение и проверку знаний требований Правил по охране труда при работе с химическими веществами и настоящей инструкции №14 (периодичность – 1 раз в год);
 - прошедшие инструктаж по охране труда на рабочем месте (периодичность – 1 раз в 3 месяца).
 - умеющие оказывать первую помощь (доврачебную) пострадавшим.
- 1.2. Работники, использующие при выполнении работ баллоны со сжатыми и сжиженными газами, обязаны пройти проверку знаний требований Правил и инструкций по эксплуатации баллонов со сжатыми и сжиженными газами в комиссии института.
- 1.3. Работники, использующие электрооборудование при выполнении работ (электротехнологический персонал), обязаны пройти проверку знаний требований Правил и инструкций по электробезопасности и иметь квалификационную группу не ниже II.
- 1.4. Работы с НП проводятся, когда в лаборатории присутствуют не менее 2-х сотрудников. Перерывы в работе определяются самостоятельно сотрудником.
- 1.5. Нанопорошки на человека оказывают токсическое действие: ПДК для НП не определены и в нормативах Минздрава отсутствуют. Для НП Al, Ni определены ПДУ загрязнений 4 и 2 г/м³ соответственно.
- 1.6. При работе с НП возможность травмирования работника, в первую очередь, связана с ожогами. Указания об оказании первой медицинской помощи приведены в инструкции № 2 каф. ОНХ ИФВТ.
- 1.7. В соответствии и методическими указаниями МУ 1.2.2966-11 при проведении всех видов работ с наноматериалами работники должны быть обеспечены спецодеждой (защитный комбинезон, резиновый фартук), спецобувью и средствами индивидуальной защиты: защитными перчатками (рекомендуются длинные перчатки, которые покрывают запястья, двойные перчатки и перчатки с манжетами), защитными очками, респираторами.
- 1.8. Правила личной гигиены предусматривают использование респираторов, очков, защитных экранов и резиновых перчаток. Запрещается прикасаться во время работы к незащищенным участкам тела. Запрещается в спецодежде выходить за пределы кафедры, в том числе посещать буфет. После окончания работ следует снять средства индивидуальной защиты, вымыть руки и лицо. Желательно использование одноразовых полотенец.
- 1.9. **Требования к вентиляции.**
При работе с НП скорость рабочей вентиляции не должна превышать 5 см/сек., в противном случае при повышенной скорости воздушного потока может происходить распыление НП и объемный взрыв. При длительной работе с НП возможно их накопление в воздуховодах, уплотнение и возгорание, поэтому необходима их очистка не реже 1 раза в год.
- 1.10. **Требования к освещению и к нагревательным приборам.**
При работе с НП освещение внутри бокса должно быть выполнено в искро- , пожаро-безопасном исполнении: источник света должен быть помещен в

стр. 4 из 8

стеклянный плафон, подвод напряжения осуществлен проводом в химической стойкой изоляции. Рекомендуется использовать источники света снаружи бокса в обычном исполнении. В боксе запрещается проводить одновременно работы с НП и работы с открытым огнем. Нагревательные приборы следует располагать не ближе 1 м от НП. Запрещается проводить работы с распылением НП в воздухе: их встряхивать, смешивать, распылять разрешается в закрытой таре объемом не более 1л.

1.11. Требования к хранению.

При хранении пассивированного НП железа в условно герметичной таре наблюдается его переход в пиррофорное состояние. Поэтому НП железа необходимо через каждые десять дней пассивировать добавками воздуха и его перетряхивать.

- 1.12. Невыполнение требований, изложенных в данной инструкции, является нарушением производственной и трудовой дисциплины. Виновные в этом несут ответственность в соответствии с действующим законодательством.

2. Требования безопасности перед началом работы

- 2.1. Перед началом работ с НП руководитель должен оценить пожаро-взрывоопасные характеристики НП и их смесей по четырем параметрам активности.
- 2.2. В случае неопасности должны быть обеспечены меры предосторожности:
 - ✓ в работе использовать минимальное количество НП,
 - ✓ в вытяжном шкафу поток воздуха должен быть ограничен до 5 см/с.
- 2.3. Запрещается
 - ✓ работать при больших потоках воздуха;
 - ✓ в данном боксе применять открытый огонь,
 - ✓ распылять НП.
- 2.4. В случае превышения 3-х параметров активности (V_{max} , α , ΔH) и снижения температуры начала окисления < 50 °C работы с нанопорошками должны быть запрещены.

3. Требования безопасности во время работы

- 3.1. При работе необходимо использовать перчатки, очки, респираторы типа «Лепесток» и проводить операции (просеивание, смешивание, растирание) как с пиротехническими смесями. Растирание и смешивание НП проводить на кальке пробкой, обернутой в кальку. Запрещается использовать мельницы, ступы с пестиками и другие принудительные методы. При просеивании НП и его смесей необходимо использовать минимальную навеску и не допускать распыления.
- 3.2. Во время работы с нанопорошками **запрещается** чихать, кашлять, делать резкие движения, приводящие к распылению нанопорошка.
- 3.3. **Запрещается** работать в одной тяге с открытым пламенем и нагревательными приборами с открытой спиралью.
- 3.4. Запрещается прикасаться во время работы к незащищенным участкам тела. Запрещается в спецодежде выходить за пределы кафедры, в том числе посещать буфет

- 3.5. При склонности НП или его смесей к пирофорности необходимо работать с минимальными их количествами: 1-3г. Точное значение количества НП определяет руководитель работы.

4. Требования безопасности в аварийных ситуациях

- 4.1 При возгорании НП или его смеси необходимо:
- 1) выключить вентиляцию,
 - 2) отключить приборы и устройства,
 - 3) удалить горючие материалы из зоны горения и вокруг нее, не допуская распыления НП или его смеси!
 - 4) Вокруг горения необходимо посыпать порошок Al_2O_3 или MgO.
- Категорически запрещается** использовать воду для тушения НП или их смесей.
- 5) Затем необходимо проводить наблюдение за процессом горения до его окончания.
 - 6) В случае распространения зоны горения и невозможности ее локализации вызвать службу пожаротушения по тел.112 (02). Предупредив ее о невозможности (возможности) использования воды,
- 4.2. Поставить в известность руководство кафедры, института, университета, отдел пожарной безопасности

5. Требования безопасности по окончании работ

- 5.1 **Утилизация НП и их смесей.**
Запрещается выбрасывать НП металлов и их смесей вместе с обычным мусором: перед утилизацией их необходимо разбавить порошками Al_2O_3 или MgO в соотношении 3-4:1 по весу. Разбавление проводить путём перемешивания до достижения равномерной окраски. Полученную смесь лучше утилизировать в отдельном пакете. **Категорически запрещается** сбрасывать НП в раковину или в унитаз. Многие НП взаимодействуют с водой с выделением водорода, который может накапливаться в помещениях и образовывать с воздухом взрывоопасные смеси.
- 5.2. После окончания работ следует снять средства индивидуальной защиты, вымыть руки и лицо. Желательно использование одноразовых полотенец.

6. Методика количественной оценки пожаро- и взрывоопасности нанопорошков

В основе методики положен метод дифференциального термического анализа (ДТА), по данным которого проводится расчет параметров активности НП или его смесей. При хранении или транспортировании НП прилагается его термограмма, записанная в стандартных условиях: масса навески - 5мг, скорость нагрева - $10^\circ/\text{мин}$, атмосфера – воздух, максимальная температура нагрева – $800(1000)^\circ\text{C}$ (Рис.1)

Где:

- $t_{\text{ог}}$ – температура начала окисления, определяется по методу Пилояна как точка пересечения двух касательных к линейным участкам ТГ зависимости и нанесенная на горизонтальную ось температур – 315°C .

Инструкция 14
 по охране труда при работе с нанопорошками

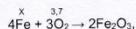


Инструкции по охране труда
 ИОТ каф. ОНХ 17.07 - 14

- V_{\max} – максимальная скорость окисления, она соответствует линейному участку ТГ зависимости: $(t_2 - t_1)/10 = (360^\circ\text{C} - 335^\circ\text{C})/10^\circ/\text{мин} = 2,5 \text{ мин}$;

$V_{\max} = (m_2 - m_1)/\tau = \Delta m/\tau = 1,13 \text{ мг}/150 \text{ с}$;

- α – степень окисленности



Количество связанного кислорода равно:

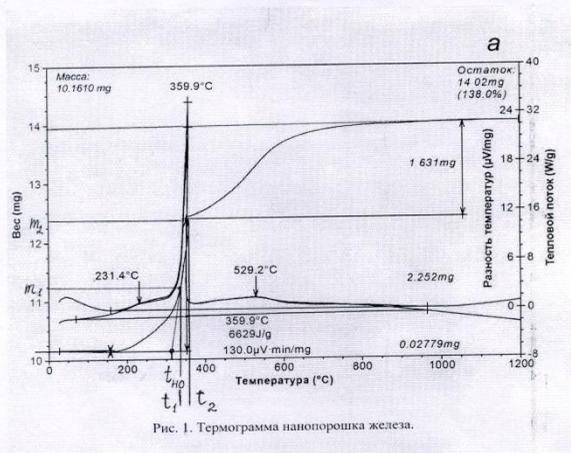
$m_{\text{окисн}} - m_{\text{исх}} = 13,9 - 10,2 = 3,7 \text{ мг}$,

масса окисленного железа:

$$x = \frac{3,7 \times 4 \times 56}{3 \times 32} = 8,83 \text{ мг}$$

$$\alpha = m_{\text{окис}}\text{Fe}/m_{\text{исх}}\text{Fe} \cdot 100\% = \frac{8,63}{10,16} = 0,85 \times 100\% = 85\%$$

ΔH – тепловой эффект окисления определяется программой термоанализатора и приведен на термограмме: 6629 Дж/г (Рис. 1)



Инструкция 14
по охране труда при работе с нанопорошками



Инструкции по охране труда
ИОТ каф. ОНХ 17.07 - 14

Параметры активности нанопорошков

Марка порошка	$S_{уд}$, м/г	Средне-поверхностный диаметр	$T_{ноб}$, °C	α (1000°C)	$V_{твк}$, мг/с	Q Дж/г
НП Al	16	130	540	78,6	0,05	4995
НП Cu	6	110	180	96,1	0,002	1473
НП Fe	7	110	160	96,4	0,008	6629
НП Mo	5	120	275	95,4	0,008	6673
НП Ni	6	110	250	97,6	0,002	8128

Список литературы

- 1 Ильин А.П., Назаренко О.Б., Коршунов А.В., Рот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. Изд-во Том.политех.ун-та. 2012.195с.
2. Диагностика металлических порошков. Под редакцией В.Я. Буланова. М., Наука, 1983. – 279с.
3. Ильин А.П., Ляшко А.П., Федущак Т.А., Барбашин Я.Е. Особенности взаимодействия малых частиц металлов с реагентами. Физика и химия обработки материалов, 1999, №2, стр.37–42.
- 4 ИльинА.П., Громов А.А., Яблунский Г.В. Об активности порошков алюминия. Физика горения и взрыва, 2001, т.37, №4, стр. 58-62.
5. Ilyin A, Gromov A, An B.et al. Characterization of Aluminum powders. 1.Parameters of Reactivity of Aluminum Powders. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol.27, pp.361-364 (2002).
6. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Изд.Химия.М.1968.470с.

И.о. зав.кафедрой ОНХ ИФВТ

А.В. Коршунов «__» _____ 2015 г

Инструкцию разработал
Профессор каф. ОНХ ИФВТ

А.П. Ильин «__» _____ 2015 г