

5. Иванов Ю. Ф., Колубаева Ю. А., Коновалов С. В. и др. // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2008. № 12(642). С. 10–16.
6. Будовских Е. А., Багаутдинов А. Я., Вострецова А. В., Громов В. Е. // Изв. вузов. Физика. 2008. № 5. С. 71.
7. Белов Н. А., Савченко С. В., Хван А. В. Фазовый состав и структура силуминов: Справ. изд. М.: МИСИС, 2001.
8. Koval N. N., Ivanov Yu. F. // Russ. Phys. J. 2008. Vol. 51, № 5. P. 505.
9. Морозов А. И. Введение в плазмодинамику. М.: Физматлит, 2006.
10. Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169, № 11. С. 1243–1271.
11. Bystritskii V., Garate E., Grigoriev V. et al. // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. Vol. 149. P. 61–66.
12. Mueller G., Engelko V., Weisenburger A., Heinzel A. // Vacuum. 2005. Vol. 77. P. 469–474.
13. Черенда Н. Н., Шиманский В. И., Углов В. В. и др. // Перспект. материалы. 2012. № 3. С. 16–23.
14. Фридман А. М. // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178, № 3. С. 225–242.
15. Анищик В. М., Асташинский В. М., Квасов Н. Т. и др. // Физика и химия обраб. материалов. 2008. № 5. С. 27–33.
16. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967.
17. Иванов Ю. Ф., Ласковнев А. П., Черенда Н. Н. и др. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Матер. VI Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 20–22 сен. 2011 г.). Минск: БГУ, 2011. Кн. 2. С. 156.

УДК 542.22 : 661.862.22 : 666.762.1

## УПРАВЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ РИСКАМИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ЧЕЛОВЕКА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

© 2013 г. **В. Н. Анциферов, И. В. Анциферова, В. Б. Кульметьева**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

**В. Н. Анциферов** – докт. техн. наук, acad. РАН, проф., зав. кафедрой порошкового материаловедения ПНИПУ, науч. рук-ль Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). Тел.: (342) 239-11-19, 239-11-82. E-mail patent@pm.pstu.ac.ru; director@pm.pstu.ac.ru.

**И. В. Анциферова** – докт. техн. наук, профессор кафедры менеджмента и маркетинга, кафедры порошкового материаловедения ПНИПУ. Тел.: (342) 243-00-67. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

**В. Б. Кульметьева** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошкового материаловедения ПНИПУ. Тел.: (342) 239-11-99.

Нанопорошки существенно отличаются по свойствам от атомов, молекул и объемных материалов, их используют для создания новых материалов и приборов, реализуя достижения новых свойств. Однако при неблагоприятных условиях труда и несоблюдении правил техники безопасности они воздействуют на организм человека, вызывая профессиональную патологию. Проведено исследование влияния механической активации на характеристики порошков оксида алюминия, полученных различными методами, и на свойства корундовой керамики на их основе. Специфические физические и химические свойства механоактивированных нанодисперсных порошков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , по сравнению с более крупными частицами, могут заключать в себе неожиданные риски для безопасности: агрегатное состояние, летучесть, реакционная способность, размер, форма, структура, площадь поверхности, степень чистоты, воспламеняемость и взрываемость, способность накапливаться в организме человека. Разработаны нормы безопасного содержания наночастиц в среде (воздухе) рабочей зоны.

**Ключевые слова:** нанопорошки, оксид алюминия, механическая активация, размер и форма частиц, структура, потенциальная опасность, токсикологическое воздействие, оценка риска, управление рисками, чистые помещения.

Nanopowders essentially differ in their properties from atoms, molecules and volume materials; they are used for development of new materials and instruments realizing their new properties. However under unfavorable working conditions and non-observance of safety instructions they affect the human body causing professional pathology. An investigation of the effect of mechanical activation on the performances of aluminum oxide powders produced by various methods, and on the properties of alumina ceramic on their basis has been carried out. Specific physical and chemical properties of mechano-activated nanodispersed  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders in comparison with larger particles can comprise unexpected risks for safety: aggregative state, volatility, reactive capacity, size, shape, structure, surface area, degree of purity, flammability and explosibility, ability to collect in a human body. Norms of the safe contents of nanoparticles in the environment (air) of the working area have been developed.

**Key words:** nanopowders, aluminum oxide, mechanical activation, size and form of particles, structure, potential hazard, toxicological effect, risk estimation, risk control, pure rooms.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксида алюминия широко применяют в разных отраслях промышленности. Их уникальность состоит в сочетании высокой твердости, термостойкости, износостойкости, хими-

ческой инертности и теплопроводности. Механическая активация (МА) является одним из эффективных методов повышения активности порошков оксида алюминия и может быть совмещена с химической обработкой в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и различных добавок.

Цель работы – исследование влияния условий механохимической активации нанопорошков оксида алюминия на свойства корундовой керамики и оценка потенциальных рисков воздействия нанодисперсных порошков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на здоровье человека и окружающую среду, разработка технологических мероприятий, ведущих к снижению рисков.

## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовали порошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученные газодинамическим и пневматическим методами. Пневматический метод, в основе которого лежит управляемое циркуляционное движение гетерогенных потоков в замкнутых объемах с помощью газовых струй, разработан в Инновационно-технологическом научно-образовательном центре Томского государственного университета [1] (далее метод 1). Метод сжигания аэрозвесей металлов предложен сотрудниками ПНИПУ [2] (метод 2). В табл. 1 приведена общая характеристика изучаемых порошков.

Активацию порошков проводили в планетарной мельнице САНД при скорости 160 об/мин в течение 1 ч в сухую и в жидкой среде. В качестве последней применяли дистиллированную воду с различным рН (нейтральную, кислую и щелочную) и с введением ПАВ (0,3 %-ный раствор метилцеллюлозы (МЦ) и 0,3 %-ный раствор поливинилового спирта (ПВС)). Образцы порошков прессовали в стальной пресс-форме при давлении 200 МПа с добавлением 4 %-ного раствора ПВС, спекание проводили на воздухе при температуре 1500 °С, продолжительность выдержки 2 ч.

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) измеряли на газометре ГХ-1 методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Параметры тонкой кристаллической структуры (размер ОКР, величину микроискажений) определяли рентгеноструктурным анализом (РСА, дифрактометр ДРОН-4,  $\text{CoK}\alpha$ -

излучение). Плотность спеченных образцов получали гидростатическим методом. Структуру материалов исследовали на атомно-силовом микроскопе «Наноскан». Идентификацию экологических аспектов осуществляли с помощью метода функционального моделирования технологических процессов по стандарту IDEF0. С привлечением диаграммы Ишикавы выявлены причины, приводящие к появлению аварийных ситуаций и, как следствие, к аварийным выбросам. Ранжированы по важности причины на основе экспертных оценок с использованием методов парного сравнения и Парето.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований влияния механической активации на характеристики порошков оксида алюминия, полученных различными методами, и на свойства корундовой керамики на их основе [3] было установлено, что удельная поверхность исходного порошка, полученного сжиганием аэрозвеси металла, почти в 4,5 раза меньше, чем у оксида алюминия, полученного измельчением, хотя в последнем случае средний размер частиц больше (0,5 мкм против 0,3 мкм). Такое отличие объясняется формой и морфологией поверхности частиц. У порошка, произведенного методом 2, они сферического вида с гладкой поверхностью, в отличие от осколочной формы частиц порошка по методу 1, имеющих поверхность с большим количеством трещин и другими дефектами. В табл. 2 представлены данные о влиянии условий МА на удельную поверхность изучаемых порошков.

Наиболее существенное влияние оказывает МА на удельную поверхность порошка, полученного методом 1. При активации в сухую и в воде (рН = 7) происходит повышение  $S_{уд}$  по сравнению с исходным порошком. Изменение рН среды не сказывается значительно на величине  $S_{уд}$ . Существенный рост этого параметра наблюдается при

**Таблица 1.** Основные характеристики порошков оксида алюминия

Метод	Форма частиц	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
		утряски	насыпная		
1	Осколочная	0,32	0,28	0,3–0,5*	76,0
2	Сферическая	0,81	0,97	0,03–0,3**	16,6

\* По данным электронной микроскопии в порошке присутствуют и более мелкие фракции.

\*\* Свыше 70 % частиц порошка имеют размеры  $\leq 100$  нм.

**Таблица 2.** Влияние условий механоактивации на удельную поверхность порошков

Условия обработки	$S_{уд}, м^2/г$	
	Метод 1	Метод 2
Всухую	106,4	13,0
В воде:		
pH = 1	79,8	18,1
pH = 7	102,0	12,4
pH = 10	61,3	17,5
С добавлением:		
0,3 % р-ра МЦ	131,9	15,0
0,3 % р-ра ПВС	136,3	13,1

добавлении ПАВ, что обусловлено эффектом Ребиндера. Для порошка 2 изменения условий активации практически никак не отражаются на его удельной поверхности.

Согласно РСА, для порошка 2 при всех условиях МА отмечаются снижение размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и увеличение микроискажений, наиболее сильно при активации в 0,3 %-ном растворе ПВС. Для оксида алюминия, полученного способом 1, такой однозначной зависимости не наблюдается.

Существенное уменьшение размера ОКР и рост величины микроискажений (почти в 3 раза) происходят при обработке порошка всухую, а при активации в дистиллированной воде, наоборот, имеют место расширение размера ОКР и релаксация микроискажений до нуля, хотя в обоих случаях удельная поверхность возрастает по сравнению с исходным состоянием и составляет 106,4 и 102,0  $м^2/г$  соответственно. При других условиях МА параметры субструктуры остаются практически без изменений. Но если при обработке порошка в кислой и щелочной средах его удельная поверхность сопоставима с  $S_{уд}$  исходного порошка, то при активации с добавлением 0,3 %-ного раствора ПВС величина  $S_{уд}$  порошка 1 повышается почти в 2 раза.

Активация порошков оксида алюминия в различных условиях позволила увеличить плотность образцов как после прессования, так и после спекания – вне зависимости от метода получения порошка. Спекание проводили при температуре 1650 °С. При этом у образцов из неактивированного порошка была достигнута удельная плотность брикетов только 3,62  $г/см^3$ .

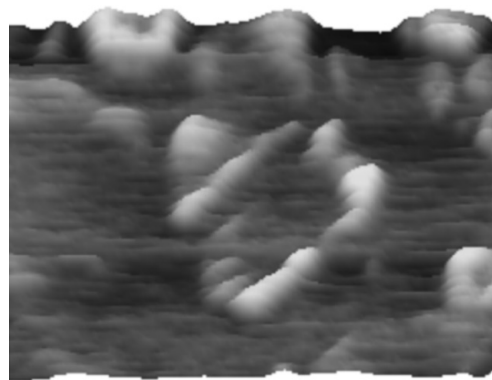
Для активированного порошка оксида алюминия, изготовленного способом 1, плотность бри-

кетов после спекания составила не более 2,9  $г/см^3$ . Только после МА с добавлением ПАВ, особенно ПВС, была получена плотность брикетов 3,83  $г/см^3$ . Наоборот, введение ПАВ при активации порошка 2 оказало негативное влияние на плотность спеченных из него брикетов. По-видимому, обработка оксида алюминия с ПАВ в первом случае позволила повысить активность поверхности порошка, внедряясь в его дефекты и способствуя измельчению. Во втором случае молекулы ПАВ образовывали слой на поверхности частиц порошка, что препятствовало его активации.

Наибольшую прочность имели изделия корундовой керамики на основе порошка 2, полученного методом сжигания аэровзвеси и активированного в дистиллированной воде. Увеличения прочности образцов из порошка 1 достигали при МА с использованием ПАВ. Структура керамики состоит из агломератов, сформированных из частиц оксида алюминия размером меньше 200 нм (см. рисунок)

В то же время использование нанопорошков в исследованиях и на производстве связано с рисками, определяемыми влиянием целого ряда физических и химических (абиотических) факторов [4]. Наиболее важные из них – размер, форма, морфология, удельная поверхность, концентрация, способность к агломерации. Малые размеры, высокое значение химического потенциала обуславливают повышенную реакционную, каталитическую активность, а также проникающую способность наночастиц.

Многие наночастицы обладают гидрофобными свойствами или являются электрически заряженными, что усиливает как процессы адсорбции на них различных токсикантов, так и их способность проникать через защитные барьеры орга-



АСМ-изображение керамики из активированного порошка оксида алюминия, полученного методом 2

низма. Наночастицы могут не распознаваться его защитными системами, не подвергаются биотрансформации, не выводятся из организма и, как следствие, аккумулируются в нем. Поступая с воздухом, они могут попадать в мозг и желудочно-кишечный тракт. Наночастицы воздействуют на кожный покров, могут поступать в кровеносную и лимфатическую системы.

Нанопорошки, легко транспортируясь воздушными потоками в участок исследовательского помещения, представляют угрозу ингаляционного воздействия на человека.

С учетом данных табл. 1 и 2 и результатов РСА можно предположить, что нанопорошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  являются потенциальным риском для здоровья человека. Так, частицы порошка 2 сферической формы сильнее элиминируются клетками иммунной системы. Поскольку нанопорошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в воде нерастворимы, они диссоциируют в биологическое окружение. Известно, что гидрофильные частицы оксида алюминия способны к большей диффузии через клеточные мембраны. Для них характерна высокая биологическая доступность [5].

Нанопорошок оксида алюминия растворяется в этиловом спирте хуже, чем компактный металл, так как происходит упрочнение поверхностной оксидной пленки с уменьшением размера частиц. Вследствие этого снижается реакционная способность, даже по сравнению с крупными частицами. Вероятно, по этой причине наночастицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  легче проникают во внутренние структуры клеток, но также легко и быстро выводятся из них, не повреждая клетки [6].

При анализе влияния наночастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на жизнеспособность и фагоцитоз клеток [7] было обнаружено, что при одной и той же концентрации растворов (100–250 мкг/мл) отрицательное воздействие частиц оксида алюминия выражено менее, чем наночастиц чистого металла.

Также и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – достаточно стабильная форма в условиях окружающей среды (атмосфере, гидросфере) – практически не участвует в химических реакциях.

Установлено, что поверхность  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет положительный заряд, следовательно, эта фаза не будет эффективно адсорбировать положительно заряженные ионы из окружающей среды [8] и, далее, повреждать состояние кожи.

Таким образом, использование наночастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  для создания новых материалов и изделий связано с потенциальными экологическими рисками в процессе производства в случае несоблюдения правил безопасности. Еще не разработаны нормативы концентраций наночастиц в воздухе рабочей зоны, но рекомендуется ориентироваться на ПДК и ПДУ, установленные для частиц схожего химического состава в зависимости от их размера (ГОСТ 12.1.007-76 «Воздух рабочей зоны»). С учетом поправочного коэффициента предельно допустимая концентрация наночастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляет 0,6 мг/м<sup>3</sup>.

Для разработки мероприятий по предупреждению воздействия на окружающую среду потенциальных экологических рисков нами проведена идентификация экологических аспектов с применением метода функционального моделирования технологических процессов по стандарту IDEF0. С помощью диаграммы Ишикавы выявлены причины, приводящие к появлению аварийных ситуаций и, как следствие, к аварийным выбросам. Ранжированы по важности причины на основе экспертных оценок с использованием методов парного сравнения и Парето. Причины, попавшие в область 80 %, считаются значимыми. Анализ риска возникновения проблемы и влияния причин осуществляли с помощью FME-анализа [9].

Установлено, что к потенциальным экологическим рискам относят: нарушение требований пожарной безопасности, опыт и трезвость исполнителя, несоблюдение правил эксплуатации оборудования, недостаточную вентиляцию, несовершенство измельчительного оборудования. В условиях производства факторами, определяющими пожаро- и взрывоопасность, являются пылевыделение, искрообразование, нагрев материала, вибрация.

На основе FME-анализа и комплексного показателя риска RPZ разработаны корректировочные мероприятия для снижения экологических рисков (состояние RPZ > 125 подлежит исправлению в первую очередь) [9].

Очень важным фактором уменьшения опасности является технический контроль экологических рисков для окружающей среды и их последствий, который в основном предполагает ограничение выбросов нанопорошков в окружающую среду, наземные и водные экосистемы.

Для контроля безопасного воздействия наночастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно использовать технологию



создания чистых помещений в соответствии с международными стандартами ИСО-14644 [10]. Фильтрация является одним из подходов, который необходим для улавливания частиц в рабочей зоне. Предлагаются фильтры второй степени F5–F9 (EN 779), эффективность которых определяется степенью удаления частиц размером 0,4 мкм.

Также в рамках технического контроля требуется организованная естественная вентиляция с аэрацией и дефлекторами, поддающаяся регулировке. При выполнении лабораторных исследований необходимо использовать вытяжные шкафы, применять средства индивидуальной защиты (верхняя одежда, перчатки, маски).

Лечебно-профилактические мероприятия с использованием препаратов антиоксидантного ряда (витаминов С, Е и А) приводят к значительной нормализации и стабильности всей гемостатической системы в целом. У лиц, проходивших курсы антиоксидантной терапии, по сравнению с теми, кто не получал эти препараты, отмечена более низкая активность ПОЛ (переносного окисления липидов).

## ВЫВОДЫ

1. Показатели механоактивации порошка оксида алюминия зависят от степени дефектности поверхности порошка, обусловленной методом его получения.

2. Разработаны корректировочные мероприятия для снижения экологических рисков и обеспечения безопасного содержания наночастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в среде (воздухе) рабочей зоны.

*Работа поддержана РФФИ*

*«Оценка потенциальных рисков воздействия нанодисперсных порошков металлических и неметаллических соединений на окружающую среду и персонал» (проект № 11-08-00374).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. Н., Бирюков Ю. А., Росляк А. Т. и др. // Докл. Академии наук. 2004. Т. 397, № 3. С. 337.
2. Анциферов В. Н., Малинин В. И., Порозова С. Е., Крюков А. Ю. // Космический вызов века. Т. 2. Перспективные материалы и технологии: Наноконposites / Под ред. А. А. Берлина и И. Г. Оссовского. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2005. С. 47–58.
3. Анциферова И. В., Порозова С. Е., Кульметьева В. Е., Рянов И. В. // Огнеупоры и техн. керамика. 2008. № 1. С. 29.
4. Анциферова И. В. // Там же. 2012. № 12. С. 3.
5. Oberdorster E., Zhu S., Blickey T. M. et al. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 1112.
6. Duffin R., Tran L., Brown D. et al. // Inhalation Toxicology. 2007. Vol. 19. P. 849.
7. Ryman-Rasmussen J. P., Riviere J., Monteiro-Riviere N. A. // Toxicology Sci. 2006. Vol. 91, № 1. P. 159.
8. Neal A. L. // Ecotoxicology. 2008. Vol. 17. P. 362.
9. Анциферова И. В. // Защита окруж. среды в нефтегаз. комплексе. 2012. Т. 14, № 2. С. 54.
10. ГОСТ ИСО 14644-1-12002. Междурядный стандарт «Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды».

УДК 621.793 : 620.17 : 620.18

# ТВЕРДЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ $\text{TiAlSiCN}/\text{MoSeC}$ С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТРЕНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2013 г. **А. В. Бондарев, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Д. В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

**А. В. Бондарев** – аспирант, инженер Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 638-44-42. E-mail: abondarev88@gmail.com.

**Ф. В. Кирюханцев-Корнеев** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС, ст. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Д. В. Штанский** – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры ПМиФП, гл. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Методом магнетронного распыления сегментных СВС- и спрессованных порошковых мишеней были получены покрытия  $\text{TiAlSiCN}$  и  $\text{TiAlSiCN}/\text{MoSeC}$ . Методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии тлеющего разряда изучены структура и состав покрытий. Основу