

УДК 544.452

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПАССИВИРОВАННЫХ КОМПАКТОВ ИЗ ПИРОФОРНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. М. И. Алымов^{1*}, Б. С. Сеплярский¹, Р. А. Кочетков¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: alymov@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022;
после доработки 05.12.2022;
принята в печать 20.12.2022

Из пирогорного нанодисперсного порошка железа в перчаточном боксе в атмосфере аргона изготовляли компактные образцы диаметрами 3 и 5 мм, которые помещали в бюксы с притертой крышкой. Порошок железа получали химико-металлургическим методом. Средний размер наночастиц порошка составлял 85 нм. Установлено, что в процессе нахождения бюксов с образцами на воздухе происходила пассивация образцов с сохранением их высокой химической активности, так как при инициировании реакции окисления высокотемпературным источником по образцу запусклась волна горения со скоростью порядка 0.25 мм/с. Выдержка пассивированных образцов диаметром 5 мм в течение 60 мин при температуре 110°C не привела к изменению фазового состава образца. Выдержка при температуре 180°C в течение 30 мин привела к изменению цвета образца и его окислению. Эксперименты с пассивированными образцами диаметром 3 мм показали, что в условиях программируемого нагрева воспламенение образцов происходит при температуре около 100°C. Проведенные исследования позволяют говорить о термостабильности полученных компактных образцов из нанопорошка железа при температуре ниже 100°C, когда не требуется каких-либо особых температурных условий для их безопасного хранения и транспортировки.

Ключевые слова: пирогорные порошки железа, наночастицы, компактные образцы, пассивация, термостабильность.

DOI: 10.31857/S0207401X23080022, **EDN:** HXXUMP

ВВЕДЕНИЕ

Порошки большинства переходных металлов, размеры частиц которых <100 нм (далее — нанопорошки), являются пирогорными, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [1–7]. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют [6–10]. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует их самовозгоранию. Большой цикл работ посвящен получению и особенностям пассивации нанопорошков алюминия [11–13]. Процессы пассивации нанопорошков железа и никеля исследовались в работах [14–17].

Однако существуют ситуации, когда проведение пассивации невозможно или нежелательно, хотя технические операции с нанопорошками и компактными изделиями из них необходимо осуществлять. Поэтому актуальными задачами являются исследование самовоспламенения и само-

разогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков и разработка новых способов получения компактных изделий из них, позволяющих обеспечивать требуемый уровень пожаровзрывобезопасности.

Литературные данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков довольно ограничены. Так, в работах [18, 19] по исследованию зажигания систем с размерами частиц реагентов в диапазоне 40–80 нм показано, что в этих случаях температура и энергия зажигания могут быть значительно ниже, чем в смесях порошков с частицами микроразмера (1–100 мкм).

В работах [20, 21] исследованы особенности распространения пламени по прессовкам из смесей нанопорошков Al/CuO (так называемые супертермиты) в зависимости от их плотности при лазерном инициировании горения. Было установлено, что менее плотные образцы (пористость — 90%) воспламеняются быстрее и скорость распространения пламени в них на порядок выше, чем в бо-

лее плотных образцах (пористость — 50%). Эти результаты, по мнению авторов, указывают на изменение механизма горения с возрастанием плотности компактированного образца от конвективного к диффузионному. Аналогичные измерения, описанные в монографии [22], были проведены с образцами нанопорошков Al/MoO_3 , полученные для этого супертермита результаты качественно те же. В целом тепловая чувствительность в большинстве случаев зависит главным образом от типа материала и способа его изготовления [18, 19, 23].

Цель работы — определение области термической стабильности в воздушной атмосфере компактных образцов из нанопорошков железа после пассивации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе для экспериментальных исследований процессов воспламенения и пассивации использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом. Главными стадиями синтеза металлического порошка являются осаждение гидроксида металла, сушка и восстановление [15]. Синтез гидроксида железа осуществляли методом гетерофазного взаимодействия твердой соли металла с раствором щелочи. После осаждения гидроксида железа его сначала промывали в воронке Бюхнера до pH 7 и затем сушили на воздухе до пыления. Для получения металлического нанопорошка гидроксид железа восстанавливали в печи в течение 1 ч при 400°C в потоке водорода в реакторе. Затем реактор извлекали из печи и охлаждали до 20°C в потоке аргона. Порошки после изготовления хранили в герметичном боксе в атмосфере аргона чистотой

99.987%. Удельную поверхность наночастиц железа определяли методом Брунера—Эммета—Теллера. Величина удельной площади поверхности составляет $9\text{ м}^2/\text{г}$, поэтому в предположении того, что частицы монодисперсные, сферические или псевдосферические, их средний размер равен 85 нм. Внешний вид полученных наночастиц железа по данным электронной микроскопии (с использованием электронного микроскопа Ultra Plus компании Carl Zeiss, Germany) представлен на рис. 1.

Вскрытие сосудов с нанопорошком и последующее прессование образцов проводили в экспериментальной установке, приведенной на рис. 2. Установка позволяет получать компактные изделия даже из пирофорных (непассивированных) порошков, так как все операции с нанопорошками начиная от вскрытия сосудов с ними, взвешивания и прессования проводятся в герметичном боксе, заполненном инертным газом (аргоном) и снабженном шлюзом для смены порошков и образцов.

Концентрацию кислорода в боксе контролировали анализатором АКПМ-1-02. При открытии сосудов с порошком и в процессе прессования образцов концентрация кислорода в боксе не превышала 0.1 об. %. Из нанопорошка железа были получены и исследованы цилиндрические компактные образцы диаметром 3 и 5 мм и плотностью $3.0\text{--}3.5\text{ г}/\text{см}^3$.

Для проверки сохранения пирофорных свойств нанопорошка после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпали в бокс с притертой крышкой, который извлекали из бокса одновременно с остальными образцами. После извлечения из бокса открывали и высыпали порошок на воздухе. Порошок распылялся в возду-

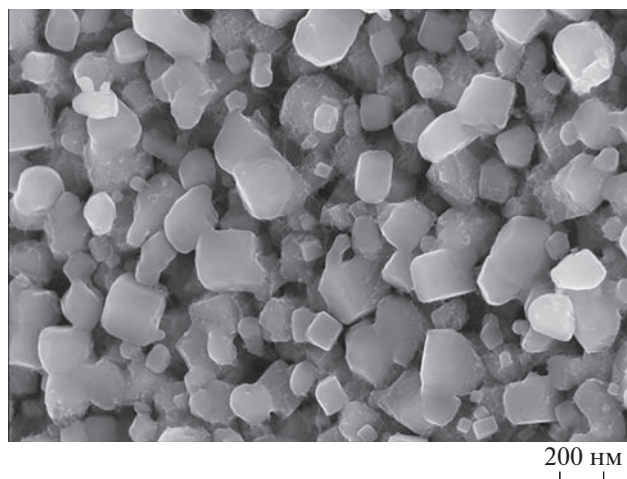


Рис. 1. Изображение СЭМ нанопорошка железа.

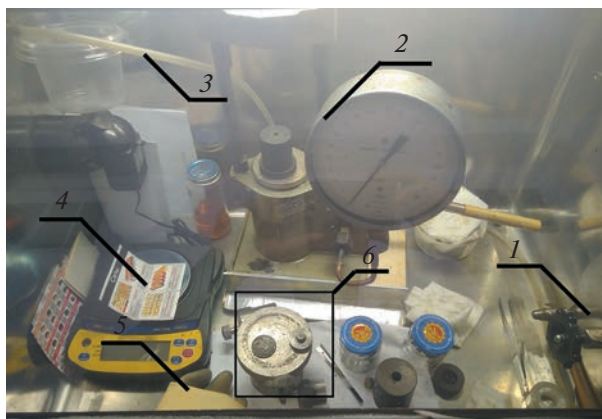


Рис. 2. Общий вид герметичного бокса с установленным внутри оборудованием для получения компактных образцов из пирофорных нанопорошков железа: 1 – шлюз, 2 – пресс, 3 – выход на анализатор кислорода, 4 – цифровые весы, 5 – перчатки, 6 – набор пресс-форм.

хе, воспламенялся и горел, т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций.

Фазовый состав образцов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для учета влияния масштабного фактора и определения температурного интервала, при котором не происходит воспламенение образцов и возможно безопасное обращение с ними, исследовались образцы разных размеров: диаметром 5 мм и высотой 7–8 мм, а также диаметром 3 мм и высотой 2–2.5 мм.

Исследование термостабильности образцов диаметром 5 мм

Пассивация образцов диаметром 5 мм происходила при нахождении закрытых притертыми крышками бюксов с образцами на воздухе в течение 30 мин. Предварительные эксперименты показали, что пассивированные образцы сохранили свою химическую активность и горели после поджига нагретой вольфрамовой спиралью. Этот локальный разогрев приводил к распространению по образцу волны горения: от верхнего торца образца распространяется вниз волна горения приблизительно с постоянной скоростью. Так как в процессе окисления поверхность образца меняла свой цвет, то скорость горения определяли с помощью покадровой обработки данных видеосъемки (см. рис. 3). Типичные значения скорости горения составляют $V \approx 0.25$ мм/с. Отметим, что образцы, спрессованные из порошка железа с ча-

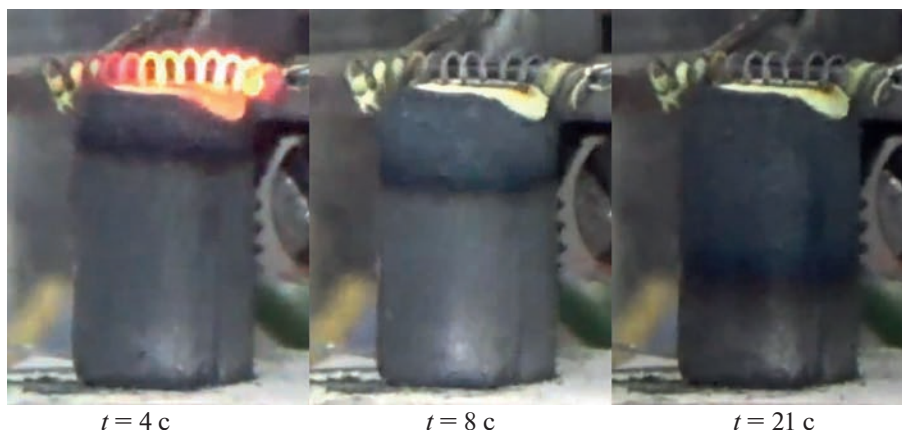


Рис. 3. Кадры видеосъемки поджига и горения пассивированного образца диаметром 5 мм.

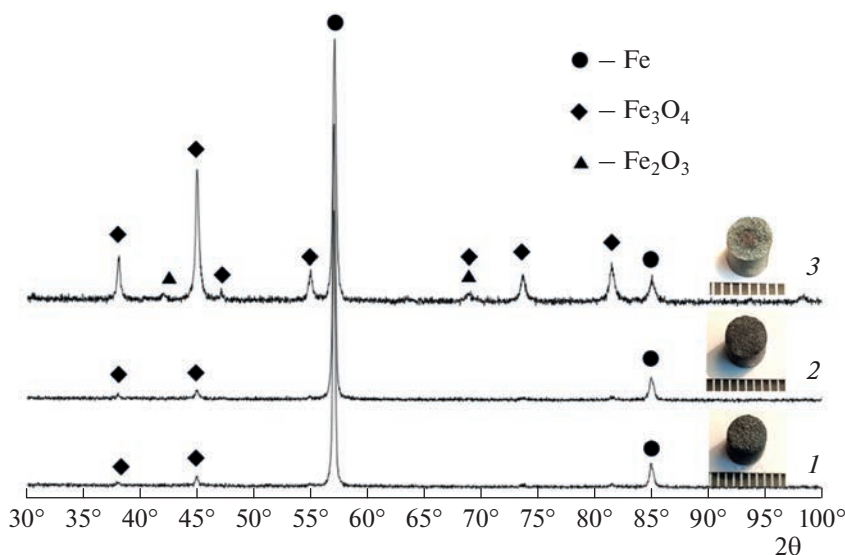


Рис. 4. Дифрактограммы пассивированных образцов при различных условиях нагрева: 1 — пассивированный образец до помещения в печь, 2 — образец после нахождения в течение 60 мин в печи при 110°C в воздушной атмосфере, 3 — образец после нахождения в течение 30 мин в печи при 180°C в воздушной атмосфере.

стицами микронных размеров, в аналогичных условиях не удалось поджечь.

Были проведены исследования по термостабильности на воздухе пассивированных компактных образцов. Для этого два образца диаметром 5 мм с одинаковыми условиями пассивации были выдержаны в печи в воздушной атмосфере: один в течение 60 мин при температуре 110°C, другой — 30 мин при температуре 180°C, после чего был проведен анализ их состава и структуры методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА этих образцов после остывания (дифрактограммы) приведены на рис. 4 (кривые 2, 3). Для сравнения, также приведены данные для пассивированного образца, не подвергавшегося нагреву (рис. 4, кривая 1). Как видно из этого рисунка, нагрев пассивированных образцов при температуре 110°C не привел к изменению их фазового состава. Выдержка при температуре печи 180°C привела к изменению цвета образца и окислению. На дифрактограмме (рис. 4, кривая 3) наблюдается значительное количество оксидных фаз. Проведенные эксперименты позволяют говорить о термостабильности полученных компактных образцов при температуре ниже 100°C, когда не требуется каких-либо особых температурных условий для их безопасного хранения и транспортировки. Как показали результаты экспериментов, термостабильность пассивированных компактных образцов из нанопорошка железа оказалась существенно ниже, чем таких же образцов из нанопорошка

никеля [24, 25]. При нагреве пассивированных образцов из нанопорошка никеля диаметром 5 мм при температуре 180°C каких-либо изменений в фазовом составе образцов не произошло.

Исследование термостабильности образцов диаметром 3 мм

Экспериментальная установка для исследования тепловой стабильности образцов диаметром 3 мм приведена на рис. 5. Методика проведения экспериментов аналогична описанной в работе [24]. Пассивированный образец вынимали из бюкса и устанавливали в тигель из нитрида бора. Тигель нагревался лентой из графита, через которую пропускаться электрический ток. Образец лежал на плоской термопаре, сваренной из вольфрам-рениевых проволок WRe5/20, прокатанных до толщины 30 мкм. Зазоры шириной около 1 мм между тиглем, боковой и нижней поверхностью образца обеспечивали равноступенчатость подвода воздуха к нему.

Эксперименты показали, что для пассивации образцов диаметром 3 мм достаточно, чтобы закрытый бюкс с образцом находился на воздухе всего в течение 3 мин. Если отсутствовал внешний нагрев образца, то термопара не фиксировала его саморазогрев (рис. 6, кривая 1). Важно отметить, что в ходе проведения экспериментов образец (рис. 5) “повешен” на термопаре и не касается стенок тигля.

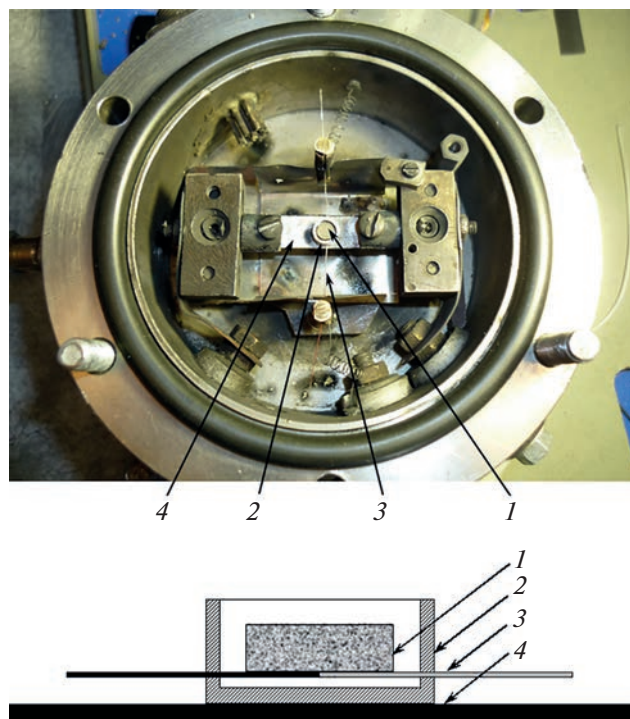


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для проведения исследований термостабильности образцов диаметром 3 мм: 1 – образец, 2 – тигель из нитрида бора, 3 – термопара, 4 – графитовый нагреватель.

Для выяснения влияния нагрева на тепловыделение от химических реакций окисления были проведены следующие эксперименты. Образец высотой 2.4 мм и диаметром 3 мм, изготовленный по описанной выше методике, помещали в тигель 2 (см. рис. 5) и на всем протяжении эксперимента не вынимали из него и не смещали относительно термопары. Так как даже при минимальной величине тока через графитовый нагреватель не удавалось получить температуру нагрева образцов $T < 100^\circ\text{C}$, то во всех экспериментах фиксировалось воспламенение образцов (см. рис. 6, кривые 2, 3).

Полученные результаты коррелируют с данными работы [26], где было показано, что если температура саморазогрева превышала отметку в 100°C , то затем происходило воспламенение образца. Поэтому данную температуру принимали за температуру воспламенения. Нагрев пассивированных образцов из нанопорошка никеля такого же диаметра в этой установке до температур, не превышающих 250°C , не приводил к его воспламенению [24]. Рентгенофазовый анализ образцов после нагрева, приводящего к их воспламенению, показал, что продукты взаимодействия железа с воздухом состоят из фаз Fe и Fe_3O_4 (см. рис. 7).

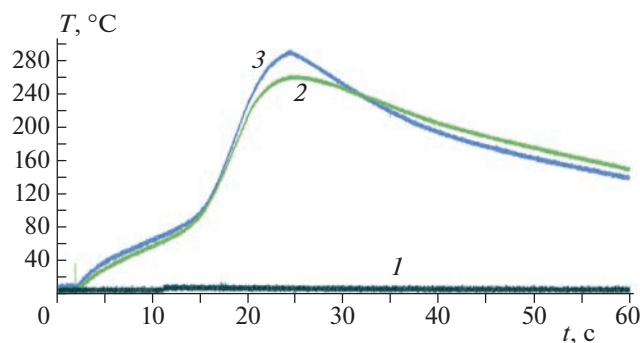


Рис. 6. Термограммы пассивированных образцов диаметром 3 мм при различной средней скорости нагрева на начальном участке: 1 – без внешнего нагрева; 2 и 3 – при скорости нагрева 7 град/с.

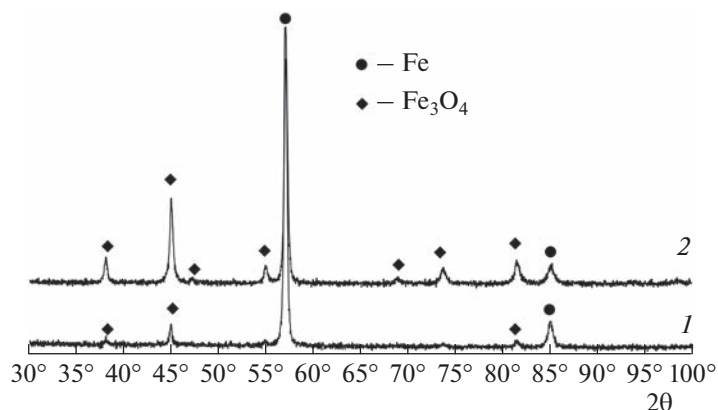


Рис. 7. Дифрактограммы пассивированных образцов диаметром 3 мм при различной средней скорости нагрева на начальном участке: 1 – без внешнего нагрева, 2 – при скорости нагрева 7 град/с.

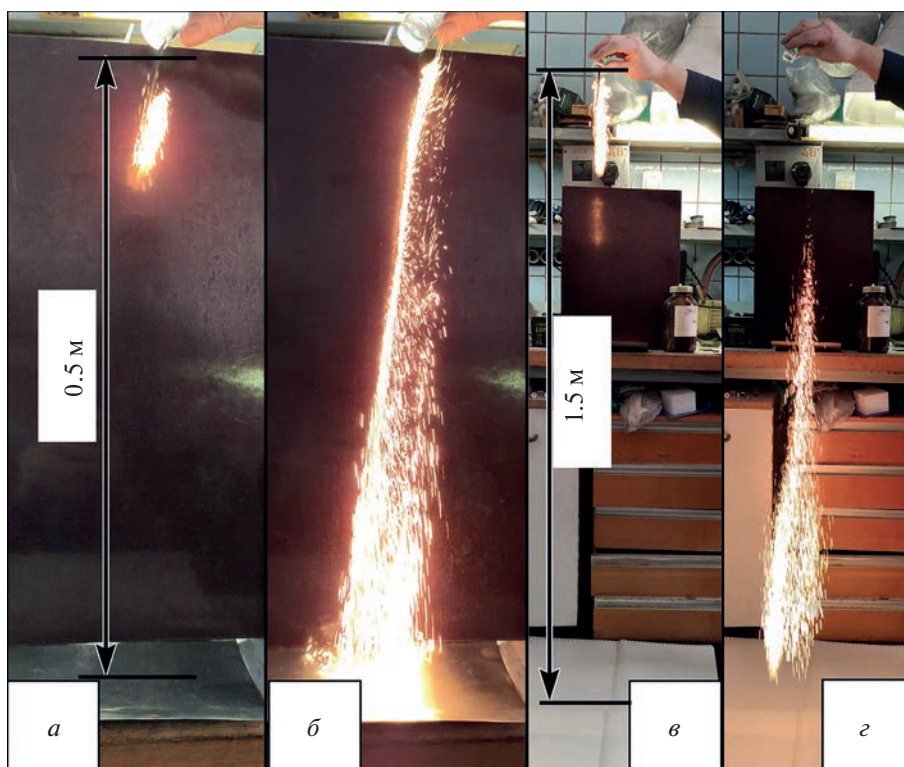


Рис. 8. Кадры видеосъемки процесса воспламенения и горения непассивированного (пирофорного) нанопорошка железа при различной высоте сбрасывания $H = 0.5$ (а, б) и 1.5 м (в, г).

Напомним, что для проверки сохранения пирофорных свойств нанопорошка после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпалась в бокс с притертой крышкой, который извлекали из бокса одновременно с остальными образцами. Порошок распылялся в воздухе, воспламенялся и горел, т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций (рис. 8а, б). Результаты РФА порошка, взятого с

металлической подложки, на которую он падал (расстояние от бокса до поверхности составляло 0.5 м), показали, что за время падения нанопорошок окислился не полностью (рис. 9, кривая 2). Можно предположить, что не полное окисление нанопорошка железа в воздухе происходит по двум причинам: сильное торможение реакции окисления образовавшимся слоем продукта и малое время падения. Считается, что при контакте с

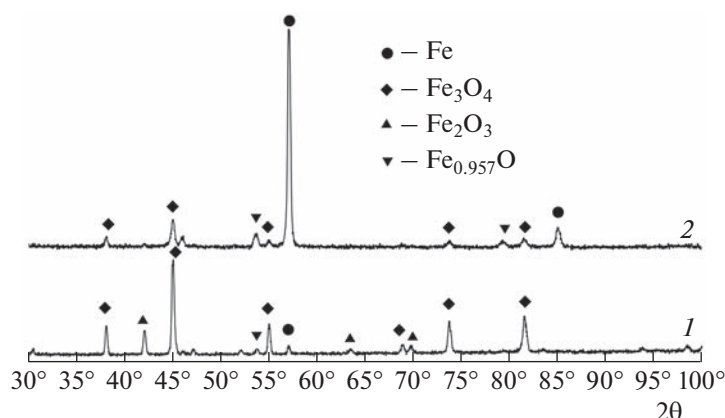


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов горения на воздухе пирофорного нанопорошка железа при различной высоте сбрасывания H : 1 – 1.5 м, 2 – 0.5 м.

поверхностью происходят прекращение реакции окисления из-за сильного теплоотвода в поверхность и закалка промежуточных продуктов реакции. Для получения ответа на вопрос о том, какой механизм отвечает за неполное превращение нанопорошка железа, расстояние H от бюкса до поверхности, на которую высыпался порошок, было увеличено до 1.5 м (рис. 8в, г). Результаты РФА порошка, взятого с поверхности, в этой серии экспериментов приведены на рис. 9 кривая 1. Как видно из этого рисунка, нанопорошок железа окислился практически полностью. Это означает, что причиной его неполного окисления на воздухе при падении с высоты 0.5 м является закалка промежуточных продуктов окисления при падении на металлическую подложку.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы из нанопорошка железа можно безопасно хранить на воздухе без дополнительного окисления в интервале температур до 100 °С.

2. Показано, что при нахождении бюксов с пирофорными образцами на воздухе возможна пассивация последних. Время, необходимое для пассивации, возрастает с увеличением диаметра образцов.

3. Специально проведенные эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы сохраняют свою химическую активность, например их можно воспламенить вольфрамовой спиралью.

4. Показано, что при окислении нанопорошка железа на воздухе не наблюдается сильного тор-

можения реакции окисления образовавшимся слоем продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouillard J., Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. № 1–3. P. 873; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.094>
2. Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 1. P. 39; <https://doi.org/10.1002/prop.200400025>
3. Bhushan B. Springer Handbook of Nanotechnology. 4th ed. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017; <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>
4. Crane R.A., Scott T. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211. P. 112; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
5. Huber D.L. // Small. 2005. V. 1. P. 482; <https://doi.org/10.1002/sml.200500006>
6. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. Nanoparticle technology handbook. Elsevier, 2007.
7. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and wave processes in combustion of solids. Springer Intern. Publ., 2017.
8. Flannery M., Desai T.G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M.A. // J. Nanomater. 2008. V. 2015. P. 185; <https://doi.org/10.1155/2015/682153>
9. Meziani M.J., Bunker C.E., Lu F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 3. P. 703; <https://doi.org/10.1021/am800209m>
10. Nagarajan R., Hatton T.A. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization. ACS Sympos. Ser.; Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 2008.
11. Громов А.А., Строкова Ю.И., Дитц А.А. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 2. С. 77.

12. *Young-Soon Kwon, Gromov A.A., Stroková J.I.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 5558; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.124>
13. *Gromov A.A., Förster-Barth U., Teipel U.* // Powder Technol. 2006. V. 164. P. 111; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.03.003>
14. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* // Mendelev Commun. 2016. V. 26. P. 452; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.09.030>
15. *Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б.* // Неорган. материалы. 2017. № 9. С. 929.
16. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* // Mendelev Commun. 2017. V. 27. P. 482; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.09.017>
17. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S. et al.* // Mendelev Commun. 2017. V. 27. P. 631; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.032>
18. *Dong S., Cheng H., Yang H., Hou P., Zou G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11023; <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/421>
19. *Hunt E.M., Pantoya M.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. 034909; <https://doi.org/10.1063/1.1990265>
20. *Saceleanu F., Idir M., Chaumeix N., Wen J.Z.* // Front. Chem. 2018. V. 6; <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00465>
21. *Моногаров Г.А., Мееров Д.Б., Фролов Ю.В., Пивкина А.Н.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 40; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080119>
22. *Gromov A.A., Teipel U.* Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014; <https://doi.org/10.1002/9783527680696>
23. *Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060157>
24. *Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др.* // Письма о материалах. 2021. Т. 11. № 1. С. 39; <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-1-39-44>
25. *Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040026>
26. *Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др.* // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 79; <https://doi.org/10.15372/FGV20210307>