

## ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕЖИМЫ ПАССИВАЦИИ ПИРОФОРНЫХ НАНОПОРОШКОВ (МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД)

Б. С. Сеплярский\*, Н. М. Рубцов\*\*, Т. П. Ивлева,  
член-корреспондент РАН М. И. АЛЫМОВ

Поступило 20.07.2018 г.

В рамках макрокинетического подхода аналитическими и численными методами исследуются тепловые режимы пассивации пиррофорных нанопорошков при пониженной начальной температуре слоя. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного к объемному режиму пассивации, что позволяет контролировать допустимый уровень разогрева при пассивации даже при большой концентрации окислителя в газе. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объемного режимов пассивации, которые подтверждены численными расчетами.

*Ключевые слова:* нанопорошки, пассивация, низкие температуры, макрокинетика, теоретический анализ.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524842172-176>

В литературе выделяют два основных фактора, которые учитываются при описании наносистем. Это изменение термодинамического состояния наносистем по сравнению с классическим состоянием и появление квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов [1]. Наносистемы представляют собой макроскопические ансамбли малых частиц с размерами до нескольких нанометров. Исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы [2], т.е. классические термодинамические представления могут быть применимы к ансамблям наночастиц. Совокупность экспериментальных данных, полученных в [3, 4], свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошков железа существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.

Как показали результаты наших экспериментальных исследований [3, 5], одним из перспективных

направлений интенсификации процесса пассивации нанопорошков является проведение пассивации при температурах ниже нуля. Существует ряд публикаций, посвященных проблемам получения и стабилизации нанопорошков, однако эти работы имеют преимущественно прикладной характер [6, 7]. В данной работе в рамках макрокинетического подхода аналитическими и численными методами исследовано влияние начальной температуры пиррофорного нанопорошка на режимы пассивации.

Рассматривается следующая модель процесса пассивации. Плоский слой засыпки из наночастиц, имеющих начальную температуру  $T_{in}$ , способных к экзотермическому взаимодействию с окислителем, содержащимся в окружающем газе, находится в контакте с окружающей средой, имеющей температуру  $T_{in}$  (рис. 1).

Предполагается, что химическое взаимодействие пористого вещества с окислителем происходит за счёт диффузионного подвода окислителя из

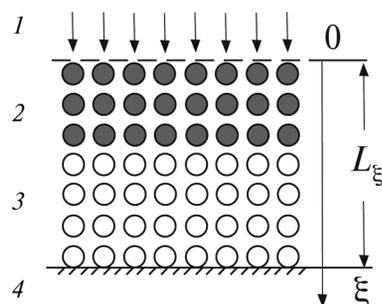


Рис. 1. Модель процесса. 1 — газ над слоем порошка, 2 — пассивированный нанопорошок, 3 — исходный нанопорошок, 4 — подложка.

Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

\*E-mail: seplb1@mail.ru

\*\*E-mail: nmrubtss@mail.ru

внешней среды (через верхнюю поверхность слоя), а продукты взаимодействия конденсированные. Кроме того, считается, что температуры пористого вещества и газа в порах равны (однотемпературная модель). Считается, что отвод тепла в окружающую среду происходит только через нижнюю границу слоя и описывается законом Ньютона. Предполагается, что при достижении некоторой степени превращения пористого вещества  $\eta_{1,k}$  (которая может быть определена на основании экспериментальных исследований) на поверхности частиц образуется защитный слой, который препятствует дальнейшему окислению частиц. В принятых в теории горения безразмерных переменных [8, 9] математическая модель, описывающая такой процесс, имеет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + f(\theta, \eta),$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \text{Le} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \gamma f(\theta, \eta), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} = \nu \gamma f(\theta, \eta),$$

$$f(\theta, \eta) = \begin{cases} (1-\eta) \exp \frac{\theta}{1+\beta \theta} & \text{при } \eta < 1 \text{ и } \eta_1 < \eta_{1,k}, \\ 0 & \text{при } \eta = 1 \text{ или } \eta_1 = \eta_{1,k}. \end{cases}$$

Начальные и граничные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_{in}, \quad \eta = \eta_n, \quad \eta_1 = 0;$$

$$\tau > 0: \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \eta = 0;$$

$$\xi = L_\xi: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \text{Bi}(\theta_{in} - \theta), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0.$$

Здесь при переходе к записи математической модели в безразмерном виде в качестве характеристических величин приняты:

$$T_0, t_* = \frac{c_c R T_0^2}{E Q} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0 k_0} \exp\left(\frac{E}{R T_0}\right), x_* = \sqrt{\frac{\lambda_c t_*}{c_c \rho_c}}.$$

Соответственно, безразмерные переменные и параметры выражаются следующим образом:

$$\theta = \frac{E}{R T_0^2} (T - T_0), \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad L_\xi = \frac{l_x}{x_*}, \quad \beta = \frac{R T_0}{E},$$

$$\gamma = \frac{c_c R T_0^2}{E Q} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0}, \quad \eta = \frac{a_0 - a}{a_0}, \quad \eta_1 = \frac{\rho_{c0} - \rho_c}{\rho_{c0}},$$

$$\theta_{in} = \frac{E}{R T_0^2} (T_{in} - T_0), \quad \text{Bi} = \frac{\alpha x_*}{\lambda_c}, \quad \text{Le} = \frac{D_{ef}}{a_A},$$

$$a_c = \frac{\lambda_c}{c_c \rho_c}, \quad \nu = \frac{\rho_g a_0}{\rho_c}.$$

Здесь размерные величины:  $t$  — время;  $x$  — координата;  $a_0, a$  — исходная и текущая концентрация газообразного окислителя;  $\rho_{c0}, \rho_c$  — исходное и текущее содержание конденсированного вещества в единице объёма;  $\rho_g$  — плотность газовой фазы;  $c_c$  — теплоёмкость конденсированного вещества;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $E$  и  $k_0$  — энергия активации и предэкспоненциальный множитель гетерогенной реакции, отнесенный к единице объёма пористой среды;  $Q$  — тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесённый к единице массы окислителя,  $\lambda_c, a_c$  — коэффициенты теплопроводности и температуропроводности конденсированной фазы;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $D_{ef}$  — эффективный коэффициент диффузии окислителя;  $\bar{\nu}$  — количество конденсированного вещества, реагирующего с одним граммом окислителя,  $t_* = t_{ch}$  — характерное время химической реакции,  $x_*$  — характерная длина,  $l_x$  — толщина слоя засыпки. Безразмерные переменные и параметры:  $\tau, \xi$  — время и координата;  $\theta$  — температура;  $\theta_{in}$  — начальная температура засыпки, равная температуре окружающей среды;  $\eta$  — глубина превращения окислителя;  $\eta_1$  — глубина превращения конденсированного вещества;  $\eta_{1,k}$  — максимальная степень превращения конденсированного вещества;  $\eta_n$  — начальная глубина превращения окислителя внутри засыпки (введённая для удобства численного счёта и не влияющая на его результат);  $\text{Le}$  — аналог параметра Льюиса для окислителя;  $\beta, \gamma, \nu$  — параметры,  $\text{Bi}$  — число Био;  $L_\xi$  — толщина слоя засыпки.

В качестве температуры  $T_0$  удобно выбрать комнатную температуру, так как при этой температуре проводится пассивация в обычных условиях (при малых концентрациях окислителя в газе). Тогда пассивации при пониженных температурах соответствует отрицательное значение  $\theta_{in}$ .

В сформулированной задаче существует два характерных размера: это толщина слоя  $L_\xi$  и глубина проникновения реакции в пористое тело  $L_{cem}$  при температуре  $\theta_{in}$ . В соответствии с [8] глубина проникновения реакции в пористое тело с точностью до множителя порядка единицы равна

$$L_{cem} = \sqrt{\frac{\text{Le}}{\gamma (1 - \eta(\xi=0))^n \exp \theta_{in}}} \approx \sqrt{\frac{\text{Le}}{\gamma \exp \theta_{in}}}. \quad (2)$$

При записи (2) пренебрегли слабо влияющей на условия воспламенения зависимостью скорости

реакции от параметра  $\beta$  [8, 9]. Как следует из (2), при понижении начальной температуры слоя  $\theta_{in}$  экспоненциально возрастает  $L_{cem}$  и может стать равным толщине слоя. Данный факт является необходимым условием проведения процесса пассивации в объёмном режиме.

Если процесс пассивации лимитируется скоростью подвода окислителя, то этот процесс происходит во фронтальном режиме [10]. В этом режиме зависимость координаты фронта  $\xi_{fr}$  и его скорости  $u_{fr}$  от времени  $\tau$  определяются выражениями

$$\xi_{fr} = \sqrt{2 \frac{Le \cdot v}{\eta_{1,k}}} \tau, \quad u_{fr} = \sqrt{\frac{Le \cdot v}{2 \eta_{1,k} \cdot \tau}}. \quad (3)$$

Для температуры фронта  $\theta_{fr}$  в [10] было получено следующее выражение:

$$\theta_{fr} = \frac{\eta_{1,k}}{\gamma v} \left( 1 + \frac{\sqrt{2} \sqrt{\eta_{1,k}}}{\sqrt{\pi} \sqrt{Le \cdot v}} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Отметим, что анализ режимов пассивации проводился в [10] при нулевой начальной температуре. Режимы пассивации при отрицательных начальных температурах ( $\theta_{in} < 0$ ) требуют отдельного рассмотрения, так как изменение начальной температуры приводит к возникновению качественно новых режимов пассивации.

Анализ системы (1) показал, что с помощью замены переменных

$$\theta_n = \theta - \theta_{in}, \quad \tau_n = \tau \exp \theta_{in}, \quad \xi_n = \xi \exp \left( \frac{\theta_{in}}{2} \right)$$

задача о пассивации при температуре, равной  $\theta_{in}$ , сводится к задаче о пассивации при температуре, равной нулю, что позволяет воспользоваться некоторыми результатами, полученными ранее [10]. При такой замене переменных задачу (1) надо рассматривать при новых значениях начальных и граничных условий:

$$\tau_n = 0: \quad \theta_{inn} = \theta_{in} - \theta_{in} = 0, \quad \eta = \eta_n, \quad \eta_l = 0, \quad (5)$$

$$\tau_n > 0: \quad \xi_n = 0: \quad \frac{\partial \theta_n}{\partial \xi_n} = 0, \quad \eta = 0,$$

$$\xi_n = L_\xi \exp \left( \frac{\theta_{in}}{2} \right): \quad (6)$$

$$\frac{\partial \theta_n}{\partial \xi_n} = \exp \left( -\frac{\theta_{in}}{2} \right) \cdot Bi \cdot (-\theta_n), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi_n} = 0.$$

Как видно из (5), (6), в новых переменных имеет место экспоненциальная зависимость размеров образца  $L_\xi \exp(\theta_{in}/2)$  и эффективного значения критерия Био  $Bi_n = \exp \left( -\frac{\theta_{in}}{2} \right) \cdot Bi$  от начальной

температуры слоя  $\theta_{in}$ , причем понижение температуры ведёт к уменьшению размеров слоя и увеличению  $Bi_n$ , так как  $\theta_{in} < 0$ .

Следует также отметить, что в новых переменных глубина проникновения реакции в пористое тело  $L_{cem}$  перестаёт зависеть от начальной температуры слоя и определяется выражением

$$L_{cem} = \sqrt{\frac{Le}{\gamma}}. \quad (7)$$

В новых переменных, если процесс пассивации лимитируется скоростью подвода окислителя и происходит во фронтальном режиме, температура во фронте определяется выражением (4). В старых переменных температура диффузионного режима  $\theta_{fr}$  линейно зависит от  $\theta_{in}$ , т.е.

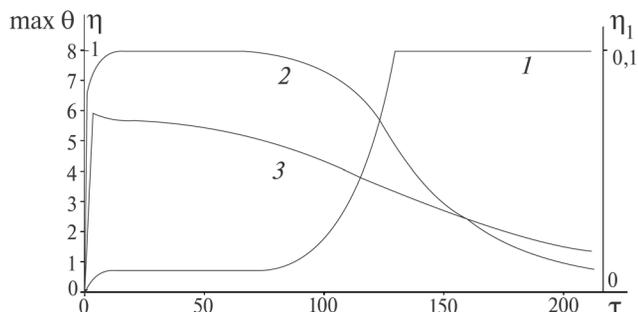
$$\theta_{fr} = \theta_{fr}(\theta_{in} = 0) + \theta_{in}. \quad (8)$$

Как следует из (6), при понижении начальной температуры размер образца в новых переменных  $L_\xi \exp \left( \frac{\theta_{in}}{2} \right)$  экспоненциально убывает и может стать равным глубине проникновения реакции в пористое тело слоя  $L_{cem}$ . Данное равенство является необходимым условием проведения процесса пассивации в объёмном режиме. Достаточным условием проведения процесса пассивации в объёмном режиме является отсутствие значительных разогревов. Для выполнения неравенства  $L_\xi \exp \left( \frac{\theta_{in}}{2} \right) < L_{cem}$  в процессе химического

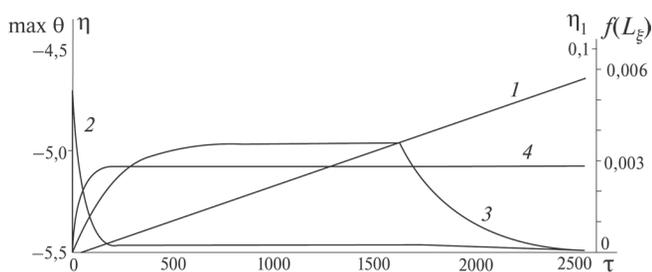
взаимодействия необходимо, чтобы разогревы порошка были невелики. В соответствии с теорией теплового взрыва для отсутствия значительных разогревов необходимо, чтобы размер образца (при больших значениях критерия Био) был меньше единицы [8]. Поэтому равенство  $L_\xi \exp \left( \frac{\theta_{in}}{2} \right) = 1$  позволяет определить значение температуры, до которой нужно охладить образец, чтобы разогрев в процессе химического взаимодействия не превышал один характеристический интервал:

$$\theta_{in} = 2 \ln(1/L_\xi). \quad (9)$$

Итак, как показывает анализ, значение температуры, ниже которой реализуется объёмный режим пассивации и разогрев, не превышает один характеристический интервал (в размерных переменных — нескольких градусов) и зависит от толщины слоя нанопорошка. Следовательно, в образцах разной толщины при одной и той же отрицательной температуре могут реализоваться качественно различные режимы пассивации с отличающейся величиной разогрева.



**Рис. 2.** Зависимости на нижней границе слоя от времени: глубины превращения нанопорошка  $\eta_1$  (1), окислителя  $\eta$  (2) и максимальной температуры в слое  $\max\theta$  (3). Диффузионный (фронтальный) режим пассивации. Начальная температура слоя  $\theta_{in}=0$ ,  $L_\xi=15$ .



**Рис. 3.** Зависимости на нижней границе слоя от времени: глубины превращения нанопорошка  $\eta_1$  (1), окислителя  $\eta$  (2) и максимальной температуры в слое  $\max\theta$  (3), скорости тепловыделения  $f(L_\xi)$  (4). Объёмный режим пассивации.

Начальная температура слоя  $\theta_{in}=-5,5$ ;  $L_\xi=15$ .

Численные расчёты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа (см. рис. 2, 3). Расчёты проводились при следующих значениях определяющих параметров:  $\beta=0,01$ ;  $\gamma=0,2$ ;  $Vi=20$ ;  $Le=2$ ;  $L_\xi=15$ ;  $\nu=0,06$ ;  $\eta_{1,k}=0,1$ ;  $\eta_n=0,8$ ;  $\theta_{ign}=5$ . При высоких начальных температурах, когда ( $L_{cem} < L_\xi$ ) реализуется послойный режим пассивации с большим максимальным разогревом. Процесс химического реагирования нанопорошка с окислителем, содержащимся в газе, происходит в тонком слое засыпки. Как видно из рис. 2, по мере приближения к нижней границе слоя температура в зоне реакции (кривая 3) уменьшается из-за отвода тепла в подложку, что приводит к увеличению размеров зоны реакции. Превращение нанопорошка на нижней границе слоя (кривые 1, 2) начинается с большой задержкой и происходит при температурах, близких к начальной температуре. Следовательно, в послойном режиме реагирования различные

слои нанопорошка реагируют при разной температуре, что в реальном эксперименте может приводить к различной толщине окисного слоя на наночастицах в засыпке.

В другом предельном случае (низкая начальная температура,  $L_{cem} > L_\xi$ ) реализуется объёмный режим пассивации (рис. 3). В этом режиме максимальный разогрев при отсутствии теплового воспламенения не превышает один характеристический интервал (кривая 3), а газообразный окислитель находится в каждой точке объёма образца. Особенно наглядно объёмный характер пассивации проявляется при наблюдении за динамикой изменения концентрации окислителя (кривая 2) и степени превращения нанопорошка на нижней границе слоя (кривая 1). Процесс превращения начинается практически в момент контакта слоя порошка с газом, содержащим окислитель, концентрация окислителя близка к концентрации окислителя в окружающем газе и скорость превращения (кривая 4) почти постоянна. Следовательно, в объёмном режиме различные слои нанопорошка реагируют при одинаковой температуре, что в эксперименте может обеспечить одинаковую толщину окисного слоя на наночастицах при пассивации.

Результаты теоретического анализа качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными нами при исследовании динамики разогрева образца в процессе воспламенения и пассивации нанопорошков железа и никеля при изменении начальной температуры [3, 11].

Резюмируем полученные результаты. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного к объёмному режиму пассивации, позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева даже при большой концентрации окислителя в газе. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объёмного режимов пассивации. Численные расчёты подтвердили правильность выводов теоретического анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-00013).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П., Литовченко С.В. Нанотехнологии и наноматериалы. Харьков: Изд-во Казах. нац. ун-т им. аль-Фараби, 2009. 68 с.

3. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* // *Mendelev Communs.* 2017. № 27. P. 482–484.
4. *Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T.* *Nanoparticle Technology Handbook.* L.: Elsevier, 2007. 644 p.
5. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* *Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids.* B.: Springer Intern. Publ., 2017. 284 p.
6. *Meziani M.J., Bunker C.E., Lu F., Li H., Wang W., Guliyants E.A., Quinn R.A., Sun Y.-P.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1. № 3. P. 703–709.
7. *Nagarajan R., Hatton T.A.* *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization.* Wash. (D.C.): Amer. Chem. Soc., 2008. 451 p.
8. *Франк-Каменецкий Д.А.* *Диффузия и теплопередача в химической кинетике.* М.: Наука, 1987. 491 с.
9. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г.* // *Хим. физика.* 1996. Т. 15. № 6. С. 3–44.
10. *Seplyarsky B.S., Ivleva T.P., Alymov M.I.* // *Nanotechnol. in Russia.* 2017. V. 12. № 11/12. P. 583–588.
11. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* // *Mendelev Communs.* 2017. № 27. P. 631–633.

## THE EFFECT OF INITIAL TEMPERATURE ON THE MODES OF PASSIVATION OF PYROPHORIC NANOPOWDER (MACROKINETIC APPROACH)

**B. S. Seplyarskii, N. M. Rubtsov, T. P. Ivleva, Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov**

Received July 20, 2018

In the work, thermal modes of passivation of pyrophoric nanopowders at lower initial temperatures of the layer of the nanopowder are studied with analytical and numerical methods in the context of a macrokinetic approach. It is shown that the decrease in the initial temperature of the layer leads to a transition from a layer-by-layer mode of passivation to the volume one. That allows controlling the acceptable level of a warming up at passivation even at the high concentration of oxidizer in gas. Analytical expressions for delimitation of the layer-by-layer and volume passivation modes are obtained; these are confirmed by the results of numerical calculations.

*Keywords:* nanopowders, passivation, low temperature, macrokinetics, theoretical analysis.