

УДК 544.452.1

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ОБРАЗЦОВ ИЗ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА НА ПАРАМЕТРЫ ИХ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ НА ВОЗДУХЕ**Член-корреспондент РАН М. И. Алымов^{1,*}, С. Г. Вадченко¹,
Е. В. Суворова¹, В. А. Зеленский², А. Б. Анкудинов²**

Поступило 31.05.2019 г.

Исследован процесс воспламенения нанопорошков железа насыпной плотности и образцов, прессованных до относительной плотности 0,3–0,5, при их нагреве на воздухе. Температура воспламенения прессованных образцов не зависит от скорости нагрева и составляет 100–115 °С. Длительность активных стадий, воспламенения и фильтрационного режима при одинаковых условиях нагрева зависит от плотности образцов, что даёт возможность разработки способов хранения нанопорошков железа в прессованном виде.

Ключевые слова: нанопорошки, воспламенение, окисление железа.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524884386-390>

Наноразмерные порошки металлов благодаря большой удельной поверхности способны самопроизвольно воспламеняться на воздухе [1]. Это создаёт трудности при их использовании и необходимость решать проблемы их пассивации и хранения. Пассивация порошков заключается в создании на поверхности частиц оксидных плёнок при длительной выдержке тонких слоёв порошка в инертном газе, содержащем незначительную концентрацию кислорода [2]. Иногда концентрации кислорода в несколько сотых процента, содержащегося в аргоне технической чистоты, достаточно для пассивации, но при длительном хранении в такой среде происходит агрегация наночастиц. В работах [3–5] исследован процесс пассивации нанопорошков за относительно короткое время при контролируемом окислении в среде с заданной концентрацией кислорода, а также влияние времени пассивации на характеристики воспламенения и горения нанопорошков железа насыпной плотности. Надёжной защитной средой являются вакуум, инертные газы высокой чистоты или органические безводные растворители. Для защиты нанопорошков от окисления используется также уплотнение порошков в среде инертного газа [2]. Считается, что в плотных образцах окисляются только поверхностные слои, а внутренняя часть сохраняет свои свойства. Влияние плотности образцов, спрессованных из нанопорошков, на параметры их окисления и воспламенения

практически не изучено и является целью данной работы.

В работе были использованы нанопорошки железа, полученные восстановлением в атмосфере водорода гидроксида железа по методике, описанной в работе [6]. Порошки после изготовления хранили в атмосфере аргона чистотой 99,987. После изготовления порошки обладают пирофорными свойствами, которые сохраняются в течение 2–3 суток. В данной работе приведены результаты исследования воспламенения образцов насыпной плотности и прессованных из нанопорошков железа после пяти суток их хранения в атмосфере аргона. Вскрытие сосудов с порошком и прессование образцов проводили в боксе в атмосфере аргона. Каждый из образцов в боксе помещали в отдельный герметичный бюкс. Исследуемые образцы представляли собой таблетки диаметром 3,1 мм, толщиной до 2,5 мм и массой 40–60 мг. Относительная плотность образцов составляла 0,3–0,5. Бюкс открывали непосредственно перед экспериментом, образец вынимали и устанавливали в тигель в течение 3–5 с. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Тигель нагревался лентой из графита, образец лежал на плоской термомпаре, сваренной из проволоки, прокатанных до толщины 20 мкм. Зазоры толщиной около 1 мм между тиглем, боковой и нижней поверхностью образца обеспечивали равноступенчатость подвода воздуха к нему. Процесс нагрева регистрировали на компьютере и записывали на видеокамеру.

На рис. 2 показаны типичные термограммы нагрева образцов различной плотности. Во всех случаях скорость нагрева образцов и их конечная температура были одинаковы. Для наглядности, начиная со второй кривой, каждая последующая сдвинута

¹ *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.*

² *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, Москва*

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

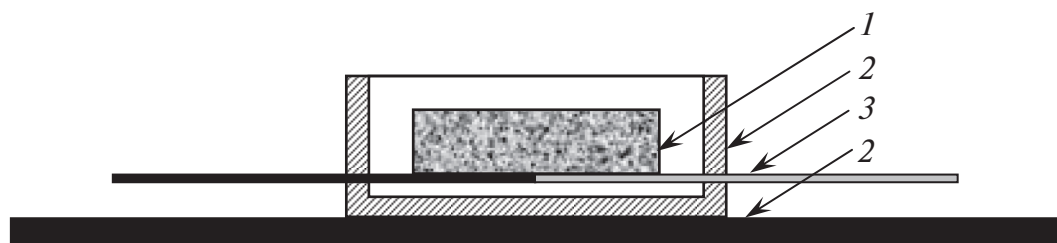


Рис. 1. Схема проведения эксперимента. 1 – образец, 2 – тигель, 3 – термопара, 4 – графитовый нагреватель.

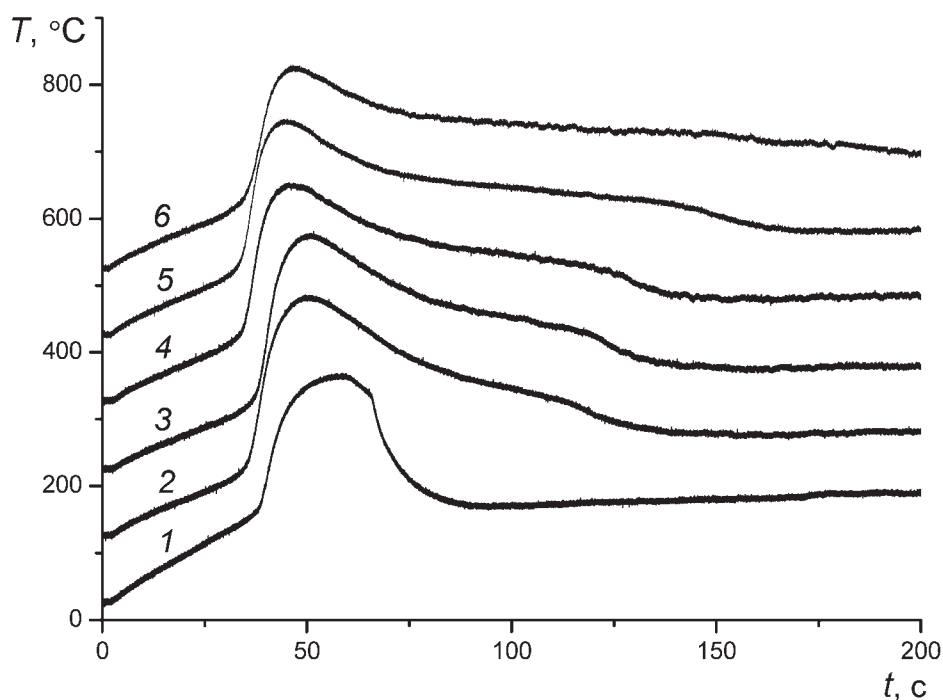


Рис. 2. Термограммы нагрева образцов различной плотности. 1 – насыпная плотность ($\rho_{\text{отн}} = 0,168$); 2 – $\rho_{\text{отн}} = 0,314$; 3 – 0,362; 4 – 0,404; 5 – 0,415; 6 – 0,495.

Таблица 1. Зависимость относительного привеса массы образцов от относительной плотности

$\rho_{\text{отн}}$	0,314	0,320	0,347	0,362	0,367	0,392	0,404	0,415	0,435	0,497
$h, \text{мм}$	2,5	1,8	2,2	1,85	2,2	1,65	1,5	1,4	1,4	1,3
$m_0 \cdot 10^2, \text{г}$	4,65	3,42	4,53	3,97	4,79	3,85	3,47	3,45	3,62	3,74
$\Delta m/m_0, \%$	10,1	9,6	10,2	10,1	10,6	10,1	11,0	10,2	9,7	10,2

на 100°C вверх. Температура воспламенения прессованных образцов не зависела от скорости нагрева при изменении средней скорости нагрева от 1,2 до 3 град/с и колебалась в пределах $100\text{--}115^\circ\text{C}$. Этот факт свидетельствует о том, что энергия активации процесса достаточно высока и до температуры разогрева окисления образца не происходит. В исследованном интервале плотностей образцов все термограммы отражают характерные стадии протекания процесса, рассмотренные на рис. 3, где показаны кривые реакционного нагрева (1) и повторного нагрева образца после завершения реакции и охлаж-

дения образца до комнатной температуры (2). Площадь между кривыми реакционного и инертного нагрева образца пропорциональна количеству выделенного тепла. На термограммах окисления образцов можно выделить четыре основные стадии протекания процесса: I – стадия инертного прогрева образца и предвзрывного разогрева; II – стадия поверхностной реакции окисления; III – стадия фильтрационного протекания реакции; IV – стадия “догорания” образца.

На стадии I длительностью τ_1 происходит инертный нагрев образца, в конце которого начинается

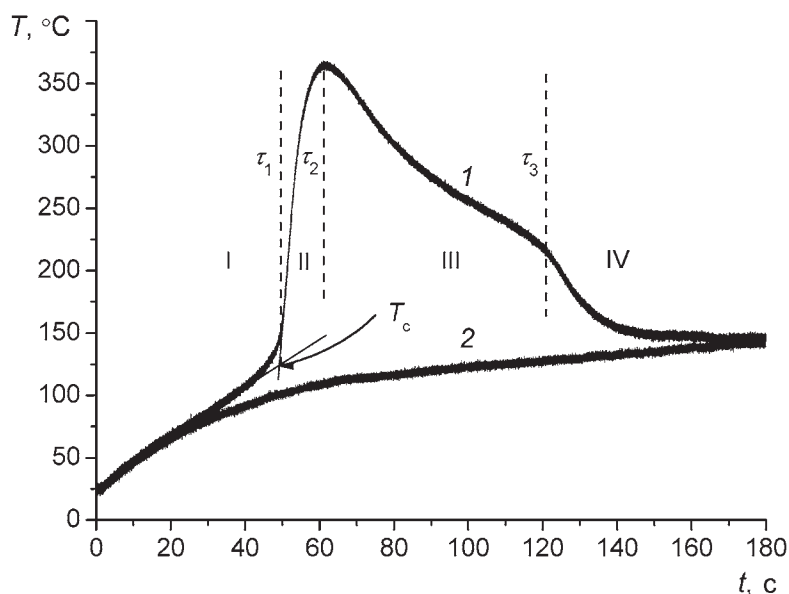


Рис. 3. Термограмма нагрева образца. 1 – реакционный нагрев, 2 – повторный нагрев после охлаждения. I – стадия прогрева, II – стадия воспламенения, III – стадия фильтрационного режима горения, IV – стадия “догорания”. T_c – критическая температура воспламенения.

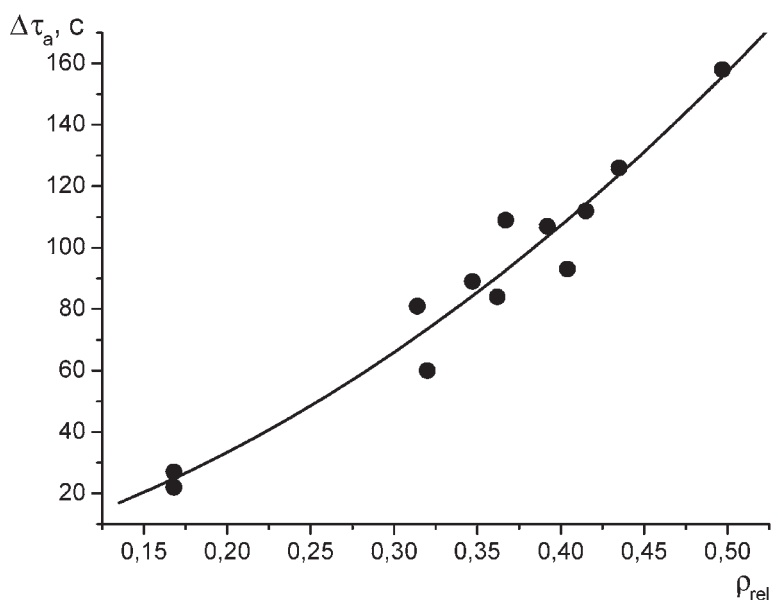


Рис. 4. Зависимость времени окисления образцов от их плотности.

реакционный разогрев, заканчивающийся резким подъёмом температуры – воспламенением. Критическую температуру воспламенения T_c определяли как точку пересечения касательных, проведённых на участках разогрева и резкого роста температуры.

На стадии II длительностью $\tau_2 - \tau_1$ существует короткий период, во время которого происходит изменение цвета поверхности образца, начинающееся при температуре 200°C и протекающее за 1,5–3 с. Это время в несколько раз меньше, чем время подь-

ёма температуры от T_c до T_{\max} , и характеризует стадию быстрой поверхностной реакции, в процессе которой частицы на поверхности образца покрываются оксидной плёнкой синего цвета. Достижение максимальной температуры, по-видимому, происходит за счёт поверхностной реакции без фильтрационных затруднений. Аргон, содержащийся в порах образца, при его нагреве расширяется, выходит на поверхность и может некоторое время создавать встречный поток, препятствующий проникновению кислорода воздуха внутрь образца.

На стадии III реакция происходит в фильтрационном режиме. Время τ_3 , при котором наступает относительно резкое понижение температуры, означает формирование защитного оксидного слоя. Суммарная длина стадий II и III увеличивается при увеличении плотности образца. Стадию III, сопровождаемую длительным временем заметным тепловыделением, можно условно назвать “горением”. При повторном нагреве тепловыделения и дальнейшего увеличения массы образца не происходит.

На стадии IV происходит замедление реакции, вызванное формированием защитного оксидного слоя и связанным с этим замедлением фильтрации и скорости тепловыделения. Реакция в образцах насыпной плотности происходит за наиболее короткое время и характеризуется резким падением температуры после воспламенения. При увеличении плотности образца время стадии III увеличивается и её правая граница τ_3 становится трудноопределимой. На стадии IV увеличение массы образца незначительно, поэтому на рис. 4 показана зависимость времени активной фазы окисления образцов $\Delta\tau_a = \tau_3 - \tau_1$ от плотности образца.

Отметим, что в разогрев образца наряду с теплом реакции окисления дополнительный вклад вносит тепло, выделяемое за счёт уменьшения поверхностной энергии, обусловленной спеканием образца. Разогрев при спекании нанопорошков в вакууме или инертной атмосфере наблюдался ранее и может составлять десятки градусов [7]. Возможно, это является одной из причин того, что T_c порошков насыпной плотности при одинаковых условиях нагрева на 5–10 градусов выше T_c прессованных образцов.

В табл. 1 приведены данные по изменению массы образцов. Особенностью процесса окисления исследованных образцов является независимость относительного увеличения массы от начальной плотности и высоты образцов при одинаковых условиях нагрева и длительности процесса.

Результаты исследования показывают, что при окислении образуется защитный слой, толщина которого уменьшается с увеличением плотности образца. При этом скорость окисления уменьшается, что даёт возможность увеличивать срок хранения порошков в прессованном виде.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 16–13–00013П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouillard J., Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D. Ignition and Explosion Risks of Nanopowders // France J. Hazardous Materials. 2010. V. 181. № 1/3. P. 873.
2. Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 6. С. 3–30.
3. Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. Исследование зависимости временных характеристик воспламенения и горения нанопорошков железа на воздухе от длительности пассивации после синтеза // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5/6. С. 18–21.
4. Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarsky B.S., Zelen-sky V.A., Ankudinov A.B. Passivation of Iron Nanoparticles at Subzero Temperatures // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 452.
5. Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarsky B.S., Zelen-sky V.A., Ankudinov A.B. Features of Combustion and Passivation of Nickel Nanoparticles // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 549.
6. Зеленский В.А., Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В. Низкотемпературное водородное восстановление медных порошков // Перспективные материалы. 2009. № 6. С. 83.
7. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11/12. С. 56–68.

EFFECT OF Fe NANOPOWDER SAMPLE DENSITY ON IGNITION PARAMETERS AT HEATING IN THE AIR

Corresponding Member of the RAS **M. I. Alymov¹, S. G. Vadchenko¹,
E. V. Suvorova¹, V. A. Zelensky², A. B. Ankudinov²**

¹ *Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

² *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Received May 31, 2019

Ignition of Fe nanopowders of bulk density and its samples compacted to relative density of 0,3–0,5 was studied while they were heated in the air. The ignition temperature of the compacted samples does not depend on the heating rate and comprises 100–115 °C. The oxidation process includes the stages of inert heating, ignition, surface and filtration modes of the reaction and afterburning. The time of the active stages, i.e. ignition and filtration mode, depends on the sample density at the same heating terms. It allows one to develop storage methods of Fe nanopowders as compacts.

Keywords: nanopowders, ignition, iron oxidation.