

## ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСЛОВИЯ ПАССИВАЦИИ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

М.И. Алымов\*, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
*alytmov@ism.ac.ru*

Наноразмерный порошок железа – один из наиболее широко используемых наноматериалов для обработки грунтовых вод и опасных отходов. Несмотря на его высокую перспективность для экологического применения, знания о фундаментальных свойствах нанопорошков железа весьма ограничены, особенно о его структуре и поверхностном составе [1]. Кроме того, нанопорошки металлов пиррофорны, т.е. они самовозгораются при контакте с атмосферным воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Чтобы обеспечить безопасность последующей технологической обработки нанопорошков, эти порошки пассивируют. Пассивация означает создание защитной тонкой оксидной пленки на поверхности наночастиц, которая предотвращает самовозгорание металлических нанопорошков. Следует отметить, что до настоящего времени не существует надежных, научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков.

В наших предыдущих работах [2, 3] наноразмерные (20–100 нм) порошки железа синтезировали восстановлением 1-миллиметрового слоя гидроксида железа (III) в потоке водорода при 400°C и затем пассивировали в потоке 0.6% кислорода в аргоне в течение 6–60 минут. Пассивированные наночастицы железа сохранялись на воздухе без заметного окисления в течение 6 месяцев [2]. Было показано, что величина периода задержки воспламенения насыпки не пассивированных нанопорошков Fe заметно увеличивается (от ~ 0.3 с до 4.2 с) при уменьшении начальной температуры образца от 20°C до 0°C. Мы предположили, что при достижении определенной температуры ниже 0°C скорость выделения тепла в реакции нанопорошков Fe с O<sub>2</sub> становится настолько малой, что слой нанопорошка Fe не должен воспламениться даже в сухом воздухе при этой температуре; однако, пассивация произойдет и нанопорошок будет стабильным в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Целью настоящей работы являлось разработка нового, эффективного метода пассивации, использующего в качестве пассивирующего агента сухой воздух, в сочетании с охлаждением нанопорошков до температур ниже 0°C.

Нанопорошки железа получали методом химической металлургии. Синтез

нанопорошка железа подробно описан в [2, 3]. Реактор с насыпкой порошка гидроксида железа толщиной 1 мм в кварцевой лодочке помещали в печь и в течение 1 ч восстанавливали в потоке водорода при 400°C; затем реактор извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона. Кварцевая лодочка была снабжена 0.3-миллиметровой хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в нанопорошок, термопара не касалась стенок лодочки. Затем реактор с нанопорошком при непрерывном продуве аргоном помещали во внешнюю ванну криостата НААКЕ-Q (Германия) с предварительно охлажденным этиловым спиртом (интервал температур от 0 до -40°C). После достижения необходимой температуры поток аргона заменяли потоком сухого воздуха. Разогрев, регистрируемый термопарой после замены потоков, служил индикатором начала воспламенения. Период задержки воспламенения оценивали как интервал времени между заменой потоков и максимальным разогревом. Для регистрации воспламенения и горения нанопорошка железа использовали также цветную скоростную видеокамеру CasioExilimF1 PRO (60 кадров в секунду). Если воспламенение отсутствовало в течение 30 минут, воздушный поток заменяли потоком аргона, и реактор нагревали до комнатной температуры. Затем кварцевую лодочку с пассивированным нанопорошком железа извлекали из реактора.

Зависимости температуры разогрева, регистрируемого термопарой, от времени совместно с кадрами видеосъемки при начальных температурах -35°C (квадраты) и -14°C (кружки) представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка, максимальный разогрев при начальной температуре -14°C составляет 140°, в этом случае морфология образца заметно изменяется; максимальный разогрев при начальной температуре -35°C составляет ~20°, в этом случае морфология образца не изменяется вообще. Сравнительно небольшой разогрев при начальной температуре -35°C происходит, вероятно, из-за выделения тепла в реакциях окисления металлического железа, приводящих к образованию тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. При начальной температуре -35°C скорость тепловыделения при разогреве до -15°C становится меньше, чем скорость теплоотвода, поэтому воспламенение не происходит [4]. Следует отметить, что разогрев при начальной температуре 20°C достигает 300°, при этом осуществляется квазидвумерный поверхностный режим горения нанопорошка железа [3]. При начальной температуре -14°C квазидвумерный режим горения отсутствует (рис. 1). Это означает, что режимы горения при комнатной температуре и температурах ниже нуля качественно отличаются.

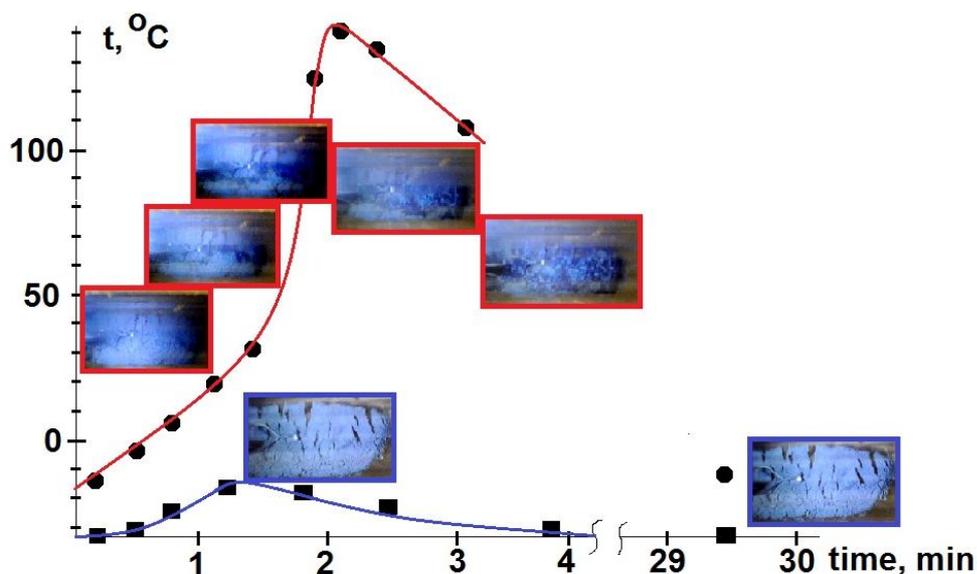


Рис. 1. Зависимости разогрева, регистрируемого термопарой в течение низкотемпературной пассивации, совместно с кадрами видеосъемки при начальных температурах  $-35^{\circ}\text{C}$  (квадраты) и  $-14^{\circ}\text{C}$  (кружки). Середина каждого видеокadra соответствует времени его регистрации, (скорость видеосъемки – 60 кадров/с). Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона потоком сухого воздуха.

На основании зависимости логарифма времени задержки воспламенения нанопорошка от обратной температуры было определено значение эффективной энергии активации процесса воспламенения, которое составило  $\sim 7500$  кал/моль, т.е. реакция окисления нанопорошка железа в этом температурном интервале слабо активирована. Такая низкая энергия активации характерна для поверхностных процессов [5].

Рентгенофазовый анализ показал, что непассивированные образцы после сгорания содержат оксиды железа (рис. 2a, 2b), а также заметное количество металлического железа, тогда как образец нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе в течение 30 минут при  $-35^{\circ}\text{C}$ , содержит только металлическое железо (рис. 2c). Поскольку рентгеновский метод для образца при  $-35^{\circ}\text{C}$ , обнаруживает только железо, а оксиды железа не обнаружены вообще, то оксидный слой является довольно тонким [2]. Следует отметить также, что содержание оксидов в образце после сгорания заметно уменьшается с уменьшением начальной температуры (рис. 2).

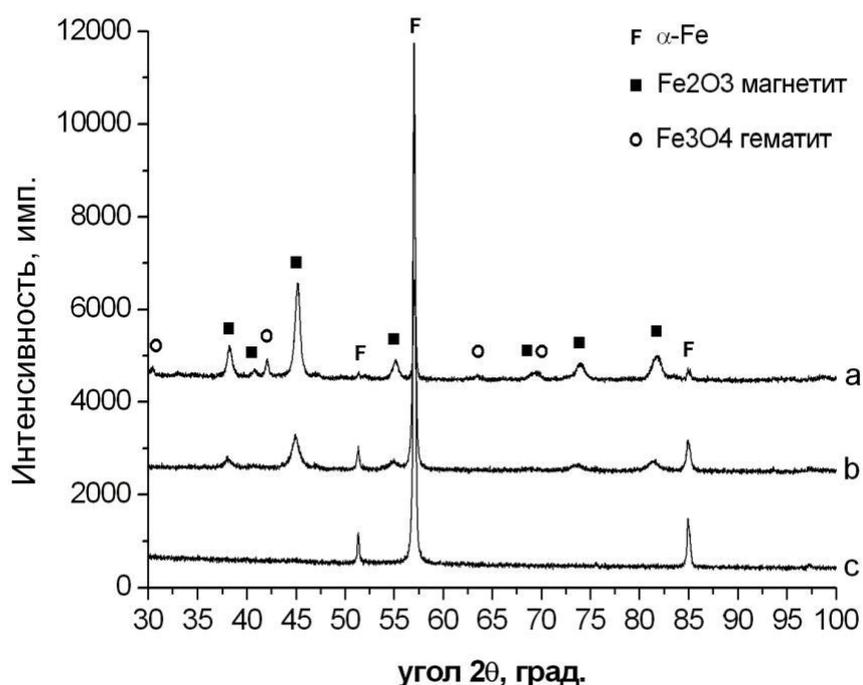


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ: а) продуктов окисления непассивированного нанопорошка железа после завершения поверхностной реакции при начальной температуре 20°C [2]; б) продуктов окисления непассивированного нанопорошка железа после завершения реакции при начальной температуре -14°C; в) продуктов окисления нанопорошка железа после обработки сухим воздухом в течение 30 мин при -35°C и последующего нагревания до комнатной температуры.

Кратко суммируем полученные результаты:

Впервые предложен и экспериментально доказан эффективный метод пассивации синтезируемых методом химической металлургии наночастиц железа в сухом воздухе при температурах ниже -25°C.

Определено значение эффективной энергии активации процесса воспламенения, которое составило ~ 7500 кал/моль.

Показано, что содержание оксидов железа в образце после сгорания и максимальный разогрев при горении уменьшаются с уменьшением начальной температуры образца.

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

## Литература

1. Weile Yan. Iron-based nanoparticles: Investigating the microstructure, surface chemistry, and reactions with environmental contaminants, Ph.D. These in Environmental Engineering Lehigh University, Pennsylvania, May 2011.
2. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarsky, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov. *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. **26**, p. 452.
3. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarsky, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov. *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. **26**, p. 549.
4. Я.Б. Зельдович/ Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. Москва, Наука, 1984, 374 стр.
5. С.М. Репинский. Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск, Наука, 1993, 222 стр.
6. B. Lewis, G. VonElbe, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London: Acad.Press, 1987.