УДК 544.452.1

# ПАССИВАЦИЯ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И РЕЖИМЫ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОЗДУХОМ

© 2020 г. Член-корреспондент РАН М. И. Алымов<sup>1,\*</sup>, С. Г. Вадченко<sup>1</sup>, Б. С. Сеплярский<sup>1</sup>, А. Б. Анкудинов<sup>2</sup>, Р. А. Кочетков<sup>1</sup>, А. С. Щукин<sup>1</sup>, И. Д. Ковалев<sup>1</sup>, Н. И. Абзалов<sup>1</sup>

Поступило 13.08.2020 г. После доработки 15.10.2020 г. Принято к публикации 26.10.2020 г.

В работе впервые экспериментально показана возможность проведения пассивации на воздухе компактных образцов из пирофорных нанопорошков никеля за 3–5 с. Отсутствие заметного тепловыделения при медленном нагреве до 200°С, незначительное содержание кислорода, по данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, вместе с сохранением химической активности образцов подтверждают пассивацию образцов, а равномерное распределение кислорода по образцу – объемный характер их взаимодействия с воздухом во время пассивации. Определены критические условия нагрева пассивированных образцов, при которых происходит воспламенение.

*Ключевые слова:* пирофорные нанопорошки никеля, компактные образцы, пассивация, воспламенение

DOI: 10.31857/S2686953520060035

#### введение

Нанопорошки находят применение в различных областях техники, производства, медицины и т.д. В частности, нанопорошки никеля снижают температуру спекания металлов и керамики, используются в качестве катализаторов, обладают бактерицидными свойствами и т.д. Но они являются пирофорными и способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [1–3]. Для безопасного использования нанопорошки пассивируют [4-8]. Пассивация заключается в создании тонкой зашитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию порошков. Обычно пассивация продолжается десятки часов, что является фактором, ограничивающим производство нанопорошков. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методов пассивации нанопорошков, позволяющих обеспечивать требуемый уровень пожаровзрывобезопасности при их про-

<sup>1</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка Московской обл., Россия

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

изводстве и переработке. Переход от порошков к компактным образцам позволяет существенно уменьшить время пассивации, использовать качественный интегральный энерго-дисперсионный анализ (ЭДА) для изучения распределения кислорода и никеля по поверхности изломов как пассивированных, так и медленно нагретых образцов, что позволяет судить о режиме пассивации: поверхностный или объемный. Полученные в статье экспериментальные результаты являются важным шагом лля понимания механизмов пассивации и формулирования адекватной математической модели и математического моделирования процесса пассивации макроскопических объектов из пирофорных нанопорошков и определении режима пассивации.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности быстрой пассивации компактных образцов, прессованных из пирофорных нанопорошков никеля, при сохранении высокой химической активности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нанопорошок никеля получали нагревом формиата никеля до 209°С в потоке аргона (50 мин) и водорода (20 мин) по методикам [9, 10]. Средний диаметр наночастиц, рассчитанный по величине удельной поверхности порошка, со-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия



**Рис. 1.** Термограммы образцов при различной средней скорости нагрева (град  $c^{-1}$ ) на начальном участке: 7 (кривая *I*), 9 (кривая *2*), 11 (кривая *3*), 12 (кривая *4*), 16 (кривая *5*).  $T_c$  – температура воспламенения.

ставлял 55 нм. В работе при проведении экспериментов особое внимание уделяли предотвращению возможности окисления порошка и образцов до начала экспериментов. Нанопорошок никеля после изготовления хранили в атмосфере аргона чистотой 99.987% в герметичном сосуде при температуре -18°C. В этих условиях пирофорные свойства порошка сохранялись длительное время. Вскрытие сосудов с порошком и прессование образцов проводили в боксе в атмосфере аргона. Концентрация кислорода в боксе во время всех операций была менее 0.1 об. %. Здесь же каждый из образцов помещали в отдельный стеклянный бюкс с притертой крышкой. До проведения экспериментов бюксы с образцами помещали в сосуд, продуваемый аргоном. При соблюдении этих условий нанопорошок и прессованные образцы сохраняли пирофорные свойства. Исследуемые образцы представляли собой таблетки лиаметром 3.1 мм. высотой 2–2.5 мм и массой 40– 60 мг. Относительная плотность образцов составляла 0.4-0.5.

Методика проведения экспериментов описана в работе [11]. Образец вынимали из бюкса и помещали в тигель из нитрида бора. Тигель нагревался лентой из графита, через которую пропускался электрический ток. Образец лежал на плоской термопаре, сваренной из проволок марки WRe5/WRe20, прокатанных до толщины 30 мкм. Зазоры шириной около 1 мм между тиглем, боковой и нижней поверхностью образца обеспечивали равнодоступность подвода воздуха к нему. В экспериментах варьировалась величина тока, пропускаемого через графитовый нагреватель, что обеспечивало различную скорость нагрева образца на начальном участке.

Если отсутствовал внешний нагрев образца, то термопара не фиксировала его саморазогрев. Это означает, что за время нахождения на воздухе от момента извлечения образца из бюкса до размещения в тигле на термопаре (примерно 5 с) произошла пассивация образца.

На рис. 1 показаны термограммы нагрева образцов. Средняя скорость нагрева на начальном участке составляла 7-16 град с<sup>-1</sup>. При скоростях нагрева более 10 град с<sup>-1</sup>, начиная с некоторой температуры, на термограммах наблюдается самопроизвольное увеличение скорости нагрева (воспламенение). Точку пересечения касательных к участкам термограмм в области саморазогрева можно назвать температурой воспламенения T<sub>c</sub> (~250-300°С). При скоростях нагрева меньше 10 град с<sup>-1</sup> саморазогрев не наблюдался (на кривых разогрева отсутствует точка перегиба), хотя образцы могут нагреваться до температур выше  $T_{c}$ . Можно предположить, что в этом случае на участке нагрева успевает образоваться пленка оксида никеля достаточной толщины, чтобы препятствовать воспламенению образца.

Для исследования реакционной способности образца после пассивации и медленного нагрева проводили эксперименты, включающие три последовательные стадии нагрева и охлаждения, во время которых образец не вынимали из тигля и не смещали относительно термопары.

1. Нагрев образца в условиях, не приводящих к его воспламенению (скорость нагрева на начальном участке менее 10 град  $c^{-1}$ , термограмма *1* на рис. 2).

2. Повторный нагрев образца после охлаждения до комнатной температуры со скоростью, приводящей к его воспламенению (термограмма 2 на рис. 2).

3. Третий нагрев образца после завершения реакции и охлаждения до комнатной температуры в условиях, совпадающих с условиями первого нагрева (термограмма *3* на рис. 2).

Проведенные эксперименты показали, что за время от извлечения образцов из бюксов на воздух до установки их в тигель (3–5 с) происходила их пассивация с сохранением химической активности при высокоскоростном нагреве. При медленном нагреве скорость тепловыделения мала и исходный образец не воспламенялся. Проведенные эксперименты показали также, что пассивированные таким образом компактные образцы из нанопорошка никеля можно хранить на воздухе в широком интервале температур без дополнительного окисления.

Рентгенофазовый анализ образцов без нагрева (пассивированных в течение 3–5 с) и после мед-



**Рис. 2.** Термограммы образцов при различной средней скорости нагрева (град  $c^{-1}$ ) на начальном участке: 7 (исходный образец, кривая *I*), 10 (кривая *2*), 7 (сгоревший образец, кривая *3*).

ленного нагрева показал, что никаких изменений в фазовом составе образцов не происходит. Рентгенограммы показали наличие только фазы никеля. При быстром нагреве, приводящем к воспламенению образцов, на рентгенограммах продуктов взаимодействия образцов с воздухом обнаружены фазы Ni (60 мас. %) и NiO (40 мас. %).

На основании результатов работ [7, 8] можно было ожидать, что процесс взаимодействия образца с воздухом носит поверхностный характер, а во внутренних слоях образца остается непрореагировавший материал. Для проверки этого предположения микроструктуры поперечного излома цилиндрического образца после пассивации и медленного нагрева анализировали методом сканирующей электронной микроскопии. Структуры образцов вблизи внешней поверхности и в глубине образца не отличались. Это свидетельствует об объемном характере процесса пассивации. Размеры наночастиц никеля пассивированного и медленно нагретого практически не отличаются (рис. 3) и составляют 50-100 нм, что совпадает с данными работы [7].

Качественный интегральный энергодисперсионный анализ на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss (Германия) показал практически однородное распределение кислорода и никеля по поверхностям излома как пассивированного, так и медленно нагретого образцов. Среднее содержание кислорода на поверхностях излома пассивированного и медленно нагретого образцов составляет 7  $\pm$  0.9 ат. % и 12  $\pm$  1.4 ат. % соответственно.



**Рис. 3.** Микроструктура поперечного излома образцов: (а) пассивированного, (б) после медленного нагрева.

Увеличение содержания кислорода в медленно нагретом образце подтвердило нашу гипотезу о том, что на начальном участке медленного нагрева успевает образоваться пленка оксида никеля достаточной толщины, препятствующая воспламенению образца. Однако при повторном быстром нагреве происходит воспламенение, что свидетельствует о незначительной толщине сформировавшегося при медленном нагреве защитного слоя.

#### выводы

1. Показано, что образцы из пирофорного нанопорошка никеля массой до 60 мг с относительной плотностью 0.4—0.5 пассивируются на воздухе за 3—5 с. Это позволяет избежать стадии длительной пассивации наноразмерных порошков для их дальнейшего безопасного применения.

2. При медленном нагреве образцов скорость тепловыделения за счет реакции окисления никеля мала и происходит дополнительная пассивация образца. Критическая скорость нагрева, разделяющая режим пассивации и воспламенения исследованных образцов, составляет 9–10 град с<sup>-1</sup>.

3. На рентгенограммах пассивированных образцов присутствует только фаза Ni, что говорит о незначительном содержании оксидных фаз (<5 вес. %) после пассивации.

4. Интегральный энергодисперсионный анализ показал практически однородное распределение элементов (кислорода и никеля) по поверхности излома как пассивированного, так и медленно нагретого образцов, что может свидетельствовать об объемном характере взаимодействия образцов с воздухом.

5. Показано, что в процессе пассивации и медленного нагрева образцы сохраняют наноструктурированный характер, так как размеры наночастиц никеля пассивированного и медленно нагретого образцов практически не отличаются и составляют 50—100 нм.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке 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 // J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. № 1–3. P. 873–880. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.094
- Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. Nanomaterials for heterogeneous combustion // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004.
  V. 29. № 1. P. 39–48. https://doi.org/10.1002/prep.200400025
- 3. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. Nanoparticle technology handbook. Elsevier, 2007. 644 p.

- Flannery M., Desai T.G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M.A. Passivation and stabilization of aluminum nanoparticles for energetic materials // J. Nanomater. 2015. V. 2015. ID 682153. https://doi.org/10.1155/2015/682153
- Meziani M.J., Bunker C.E., Lu F., Li H., Wang W., Guliants E.A., Quinn R.A., Sun Y.-P. Formation and properties of stabilized aluminum nanoparticles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. P. 703–709. https://doi.org/10.1021/am800209m
- 6. *Nagarajan R., Hatton T.A., eds.* Nanoparticles: synthesis, stabilization, passivation, and functionalization. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2008.
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. Combustion and passivation of nickel nanoparticles // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 6. P. 631–633. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.032
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. Passivation of iron nanoparticles at subzero temperatures // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 5. P. 482–484. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.09.017
- Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Ковалев И.Д., Кочетков Р.А., Щукин А.С., Петров Е.В., Кочетов Н.А. Синтез нанопорошка никеля с контролируемыми пирофорностью и средним размером // ДАН. 2019. Т. 484. № 1. С. 48–51. https://doi.org/10.31857/S0869-5652484148-51
- Dean J.G. Thermal decomposition of nickel formate // Ind. Eng. Chem. Soc. 1952. V. 44. P. 985–990.
- 11. Алымов М.И., Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. Влияние плотности образцов из нанопорошков железа на параметры их воспламенения при нагреве на воздухе // ДАН. 2019. Т. 488. № 4. С. 386–390. https://doi.org/10.31857/S0869-56524884386-390

### THE PASSIVATION OF THE NICKEL NANOPOWDER COMPACT SAMPLES AND MODES OF THEIR INTERACTION WITH AIR

## Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov<sup>*a*,#</sup>, S. G. Vadchenko<sup>*a*</sup>, B. S. Seplyarskii<sup>*a*</sup>, A. B. Ankudinov<sup>*b*</sup>, R. A. Kochetkov<sup>*a*</sup>, A. S. Shchukin<sup>*a*</sup>, and N. I. Abzalov<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation
<sup>b</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
<sup>#</sup>E-mail: alymov@ism.ac.ru

In this work, the possibility of passivation in air of compact samples of pyrophoric nickel nanopowders for 3-5 s experimentally was shown for the first time. The absence of noticeable heat release during slow heating to 200°C, an insignificant oxygen content according to the data of X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, together with the retention of the chemical activity of the samples, confirm the passivation of the samples, and the uniform distribution of oxygen over the sample – the volumetric nature of their interaction with air during passivation. The critical conditions for heating passivated samples, under which ignition occurs, have been determined.

Keywords: pyrophoric nickel nanopowder, compact samples, passivation, combustion