

УДК 544.452.1.

ТЕПЛОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПИРОФОРНОГО НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ПАССИВАЦИИ

© 2021 г. М. И. Алымов^{1, *}, Б. С. Сеплярский¹, С. Г. Вадченко¹, Р. А. Кочетков¹, В. А. Зеленский², И. Д. Ковалев¹, А. С. Щукин¹, Н. М. Рубцов¹, Ф. Ф. Галиев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alytov@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Использование нанопорошков предполагает их безопасное хранение с неизменными физико-химическими параметрами, достигнутыми при пассивации. В работе определена область тепловой стабильности на воздухе компактных образцов различного диаметра из пирофорных нанопорошков никеля после пассивации. Показано, что компактные образцы из нанопорошка никеля можно безопасно хранить на воздухе при нагреве до температур порядка 200°C без дополнительного окисления, что свидетельствует об их высокой термостабильности. Отсутствие заметного тепловыделения при медленном нагреве до 200°C, присутствие только фазы Ni, по данным РФА, как у пассивированных, так и подвергшихся нагреву образцов свидетельствуют о незначительной толщине оксидного слоя или существовании оксидных форм в некристаллическом состоянии. Однородное распределение кислорода и никеля по поверхности излома подвергавшихся тепловым нагрузкам образцов говорит в пользу объемного характера их взаимодействия с воздухом как в процессе пассивации, так и при нагреве до температур порядка 200°C.

Ключевые слова: термостабильность, нанопорошок никеля, пирофорность, компактные образцы, разогрев, окисление, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X21040011

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки металлов являются пирофорными, т.е. способными самовоспламениться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [1–4]. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют [3–7]. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует их самовозгоранию. Обычно пассивация продолжается десятки часов, что является ограничивающим фактором для производства и использования нанопорошков.

Процессы пассивации нанопорошков железа и никеля исследовались в работах [8–10]. Показана применимость теоретических подходов классической макроскопической теории теплового взрыва [11] для объяснения явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц железа и никеля.

Однако литературные данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков довольно ограничены. Так, в работах [12, 13] по исследованию зажигания наносистем с размерами частиц реагентов в диапазоне 40–80 нм показано, что температуры и энергии зажигания могут быть значительно ниже, чем в смесях микропорошков (1–100 мкм). Поэтому важным параметром для изделий из нанопорошков, от которого зависят условия хранения, является тепловая стабильность. В работе [14] показано, что для наночастиц Ni–Сг добавление Сг оказывает меньший эффект на стойкость к окислению, чем для микрочастиц. При этом образование оксидных фаз неоднородно и сопровождается агломерацией частиц. В целом, тепловая чувствительность в большинстве случаев зависит главным образом от типа наноматериала и способа его изготовления [15, 16].

Цель настоящей работы состояла в определении области тепловой стабильности компактных



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

образцов из нанопорошков никеля на воздухе после пассивации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок никеля получали следующим образом. Предварительно синтезировали формиат никеля в реакции гидроксида никеля с муравьиной кислотой. Синтез гидроксида никеля осуществляли при щелочной обработке сульфата никеля, осаждении и сушке полученного гидроксида. Формиат никеля начинает диспропорционировать при температуре около 210°C, при этом образуется нанопорошок никеля и выделяется газовая смесь, состоящая из углекислого газа, водорода и паров воды [17]. Реактор, описанный в [10], с насыпкой порошка формиата никеля толщиной 4 мм и массой 15 г помещали в печь в кварцевой лодочке и выдерживали 50 мин при температуре 209°C в потоке аргона; затем образцы обрабатывали в потоке водорода в течение 20 мин, т.е. суммарное время, проведенное образцом в печи, составляло 70 мин. После этого реактор вынимали из печи и охлаждали до температуры 20°C в потоке аргона. В результате получали 4.7–4.8 г пирофорного нанопорошка никеля. Средний диаметр наночастиц, рассчитанный по величине удельной поверхности порошка, составлял 67 нм. Удельную поверхность наночастиц Ni определяли методом БЭТ на приборе Sorbi-M (погрешность измерений не более 3%).

Нанопорошки никеля после изготовления хранили в атмосфере аргона чистотой 99.99% в плотно закрытом стеклянном бюксе. После изготовления порошки обладают пирофорными свойствами. Вскрытие сосудов с нанопорошком и все последую-

щие операции прессования, взвешивания и измерения размеров образцов проводили в герметичном боксе, заполненном инертным газом (аргоном) и снабженном весами, прессом, измерительными инструментами, пресс-формами и шлюзом для смены порошков и образцов (рис. 1). Концентрацию кислорода в боксе контролировали анализатором АКПМ-1-02Г. При открытии сосудов с порошком и в процессе прессования образцов концентрация кислорода в боксе не превышала 0.1 об. %.

Для проверки сохранения пирофорных свойств после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпалась в бюкс с притертой крышкой, который извлекали из бокса одновременно с остальными образцами. Бюкс после извлечения из бокса открывали и высыпали порошок на воздухе. Порошок расплылся в воздухе, воспламенялся и горел, т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций.

Из нанопорошка никеля были получены цилиндрические компактные образцы диаметром 5 мм и плотностью 1.59–1.72 г/см³, а также таблетки диаметром 3, высотой 2–2.5 мм и плотностью 3.5–4 г/см³. После прессования каждый образец или несколько образцов помещали в отдельный бюкс и извлекали из бокса через шлюз. Пассивация образцов происходила при нахождении закрытых притертыми крышками бюксов с образцами на воздухе в течение 30 мин.

Фазовый состав образцов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом

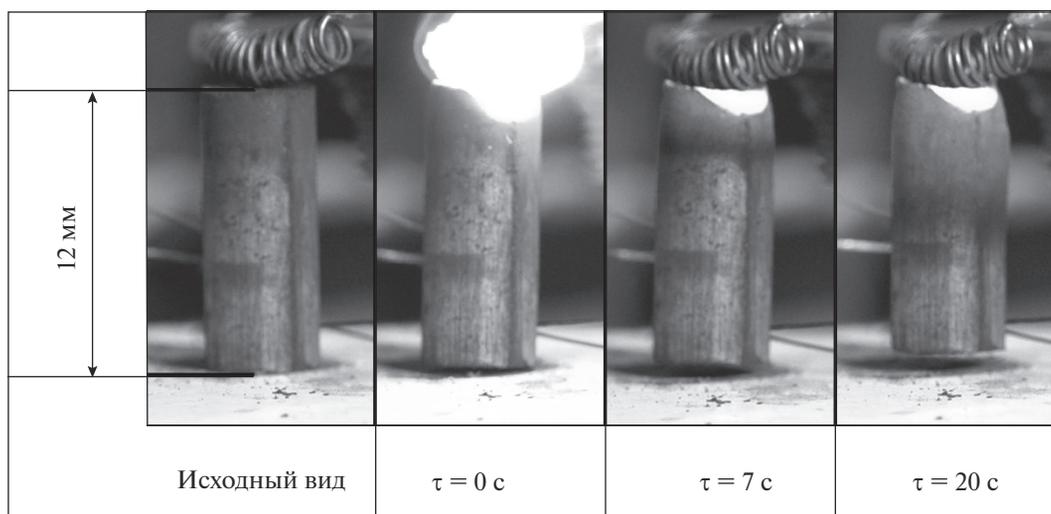


Рис. 2. Кадры видеосъемки поджига и горения пассивированного образца диаметром 5 мм.

съемки 0.2° . Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктура поперечного излома цилиндрических образцов после пассивации исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Ultra Plus фирмы Carl Zeiss.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для учета влияния масштабного фактора и определения температурного интервала, при котором не происходит воспламенения образцов и возможно безопасное обращение с ними, исследовались образцы разных размеров: диаметром 5 и высотой 10–12 мм, а также диаметром 3 и высотой 2–2.5 мм.

Исследование термостабильности образцов диаметром 5 мм. Предварительные эксперименты показали, что пассивированные образцы сохранили свою химическую активность и горели после поджига нагретой вольфрамовой спиралью (см. рис. 2). Этот локальный разогрев приводил к распространению по образцу волны горения. Так как в процессе окисления поверхность образца меняла свой цвет, скорость горения определяли с помощью покадровой обработки данных видеосъемки. Как видно из рис. 2, от верхнего торца образца вниз распространяется волна горения приблизительно с постоянной скоростью. Типичные значения скорости горения составляют $v \approx 0.3$ мм/с. Отметим, что образцы, спрессованные из порошка никеля микронных размеров, в аналогичных условиях не удалось поджечь.

Были проведены исследования по термостабильности на воздухе пассивированных компактных образцов. Для этого два образца с одинаковыми условиями пассивации диаметром 5 мм

были выдержаны в печи в воздушной атмосфере: один – 60 мин при температуре 100°C , другой – 30 мин при температуре 180°C , после чего был проведен анализ их состава и структуры методами РФА и СЭМ. Дифрактограммы этих образцов после остывания приведены на рис. 3 (2 и 3). Для сравнения также приведены данные для пассивированного образца, не подвергавшегося нагреву (рис. 3, дифрактограмма 1), и непассивированных образцов после самовоспламенения (рис. 3, дифрактограмма 4). Как видно, при нагреве пассивированных образцов каких-либо изменений в фазовом составе не произошло, что позволяет говорить об их высокой термостабильности, т.е. не требуется особых температурных условий для их безопасного хранения и транспортировки.

СЭМ-снимки изломов пассивированных образцов показали, что все образцы состоят из агло-

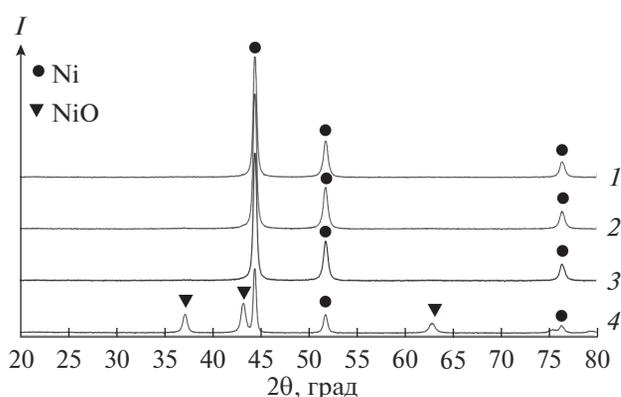


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: 1 – пассивированный без выдержки в печи, 2 – пассивированный после выдержки в печи при 100°C в течение 60 мин, 3 – пассивированный после выдержки в печи при 180°C в течение 30 мин, 4 – после самовоспламенения.

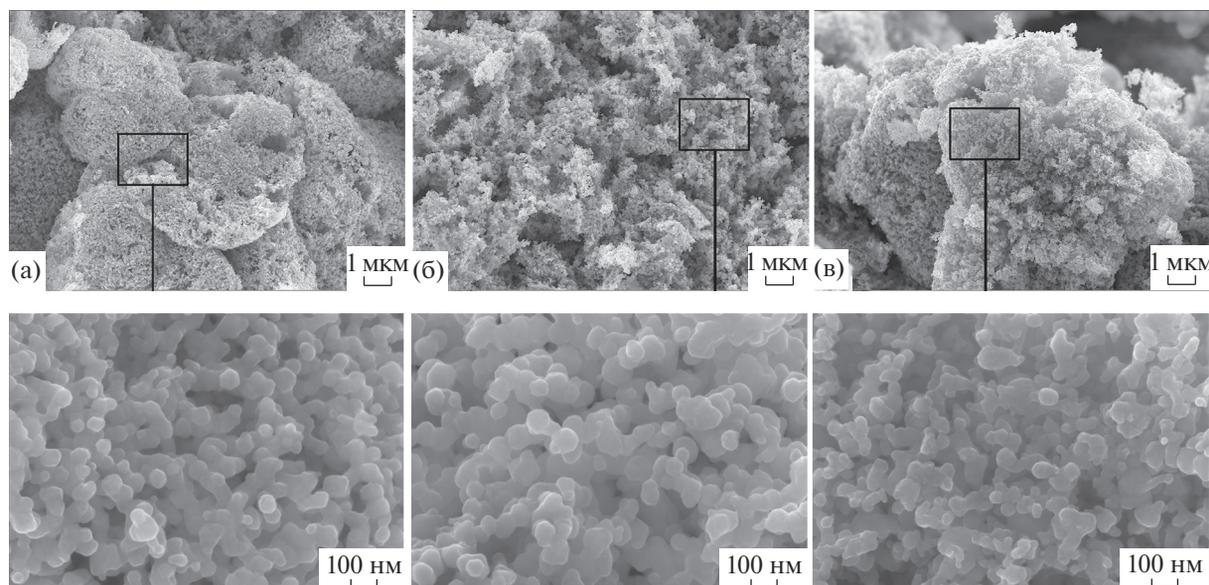


Рис. 4. СЭМ-снимки изломов пассивированных образцов диаметром 5 мм: а – без выдержки в печи, б – после выдержки в печи при 100°C в течение 60 мин, в – после выдержки в печи при 180°C в течение 30 мин.

мератов наночастиц размерами 50–100 нм (рис. 4). Видно, что нагрев до 100 и 180°C не привел к изменению размера, коалесценции и спеканию наночастиц.

Интегральный энергодисперсионный анализ (ЭДА), проведенный с поверхности изломов, показал равномерное распределение кислорода по сечению всех исследованных образцов (табл. 1). Цифры в столбцах табл. 1 при движении сверху вниз соответствуют изменению координаты пробы вдоль радиуса образца (движение от центра к

поверхности). При анализе экспериментальных данных ЭДА следует учитывать тот факт, что анализировался поперечный излом образца, а не шлиф. Поэтому результаты ЭДА носят качественный, а не количественный характер и дают представление о соотношении содержания кислорода в различных областях образца. Среднее содержание кислорода (см. рис. 4) для образца а составляет ~6.7 ат. %, б – 6.9 ат. %, в – 10.4 ат. %. Средне-

квадратичное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum_n (x - \bar{x})^2}{n}}$ составляет величину 0.9, 1.2 и 1.7 ат. % соответственно, что гораздо меньше среднего содержания кислорода на поверхности излома. Эти результаты позволяют говорить о равномерности распределения кислорода в компактных образцах из нанопорошка никеля и объемном характере их пассивации.

Таблица 1. Содержание кислорода на поверхности излома образцов диаметром 5 мм по данным ЭДА

С, ат. %		
а	б	в
5.18	8.05	9.26
7.35	5.6	8.36
6.23	8.29	11.29
5.61	8.09	13.67
6.3	6.13	11.02
6.4	5.61	10.62
6.34	5.96	8.62
6.31	7.2	—
7.55	7.42	—
7.25	8.47	—
8.47	5.39	—
7.05	—	—

Примечание. Образцы а, б, в соответствуют рис. 4.

Исследование термостабильности образцов диаметром 3 мм. Экспериментальная установка для исследования тепловой стабильности образцов диаметром 3 мм приведена на рис. 5. Методика проведения экспериментов описана в работе [18]. Образец вынимали из бюкса и устанавливали в тигель из нитрида бора. Тигель нагревался лентой из графита, через которую пропускался электрический ток. Образец лежал на плоской термопаре, сваренной из проволок WRe5/WRe20, прокатанных до толщины 30 мкм. Зазоры шириной около 1 мм между тиглем, боковой и нижней поверхностями образца обеспечивали равнодоступность подвода воздуха к нему. В экспериментах варьировалась величина тока через графитовый нагре-

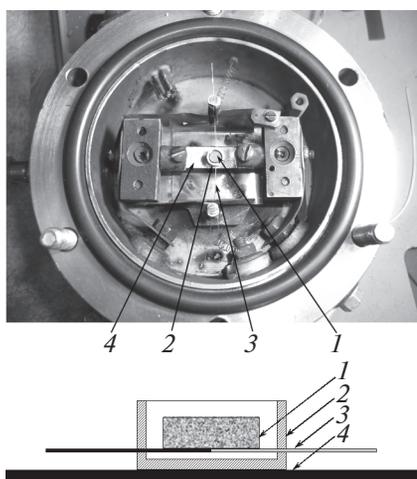


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для проведения температурных исследований на образцах диаметром 3 мм: 1 – образец, 2 – тигель из нитрида бора, 3 – термопара, 4 – графитовый нагреватель.

ватель, что приводило к различной скорости нагрева образца на начальном участке.

Если отсутствовал внешний нагрев образца, то термопара не фиксировала его саморазогрев. Это означает, что за время нахождения бюкса с образцом на воздухе произошла пассивация.

Важно отметить, что в ходе проведения экспериментов образец 1 (рис. 5) “подвешен” на термопаре и не касается стенок тигля.

Для выяснения влияния нагрева на тепловыделение от химических реакций окисления были проведены следующие эксперименты. Образец высотой 2.4 мм диаметром 3 мм, изготовленный по описанной в работе методике, помещали в тигель 2 (см. рис. 5) и на всем протяжении эксперимента не вынимали из тигля и не смещали относительно термопары. Эксперимент состоял из трех последовательных стадий.

1. Проводили нагрев образца в условиях, не приводящих к его воспламенению (температура образца при нагреве не превышала 250°C, кривая 1 на рис. 6). Затем нагрев отключали и образец охлаждался до комнатной температуры.

2. Затем осуществляли нагрев образца в условиях, приводящих к его воспламенению (термограмма 2 на рис. 6).

3. После завершения реакции и охлаждения образца до комнатной температуры вновь проводили его нагрев в условиях, совпадающих с кривой 1 (термограмма 3 на рис. 6).

Видно, что при нагреве без воспламенения не происходит заметного тепловыделения за счет реакции окисления никеля, т.к. термограммы сгоревшего (инертного) и исходного образцов совпали.

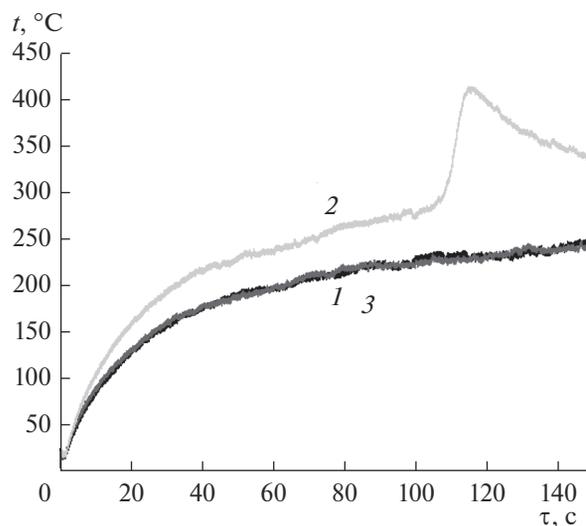


Рис. 6. Термограммы образцов при различной средней скорости нагрева на начальном участке: 1 – 7°C/c (исходный образец), 2 – 10°C/c, 3 – 7°C/c (сгоревший образец).

Для исследования влияния нагрева на структурные и фазовые превращения проводились эксперименты, включавшие только однократный нагрев образца.

РФА исходных образцов (без нагрева) и после нагрева без воспламенения показал, что никаких изменений в фазовом составе образцов не происходит (рис. 7). При нагреве, приводящем к воспламенению образцов, продукты взаимодействия никеля с воздухом состоят из фаз Ni и NiO (рис. 7) в количестве 60 и 40 мас. % соответственно, определенном по методу корундовых чисел.

На основании результатов работ [9, 10] можно было ожидать, что процесс взаимодействия образца с воздухом носит поверхностный характер,

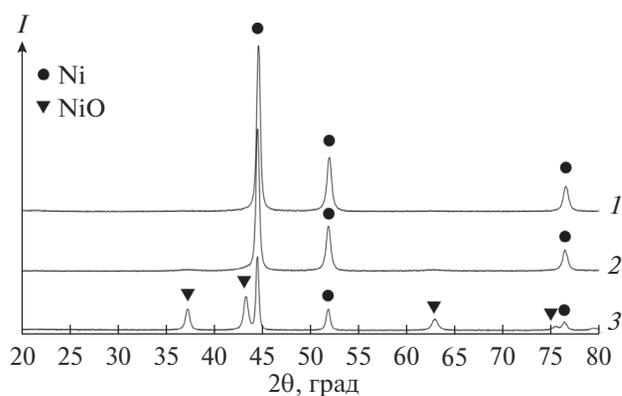


Рис. 7. Дифрактограммы пассивированных компактных образцов из нанопорошка никеля: 1 – без дополнительного нагрева, 2 – после медленного нагрева до 200°C, 3 – после быстрого нагрева и дальнейшего саморазогрева.

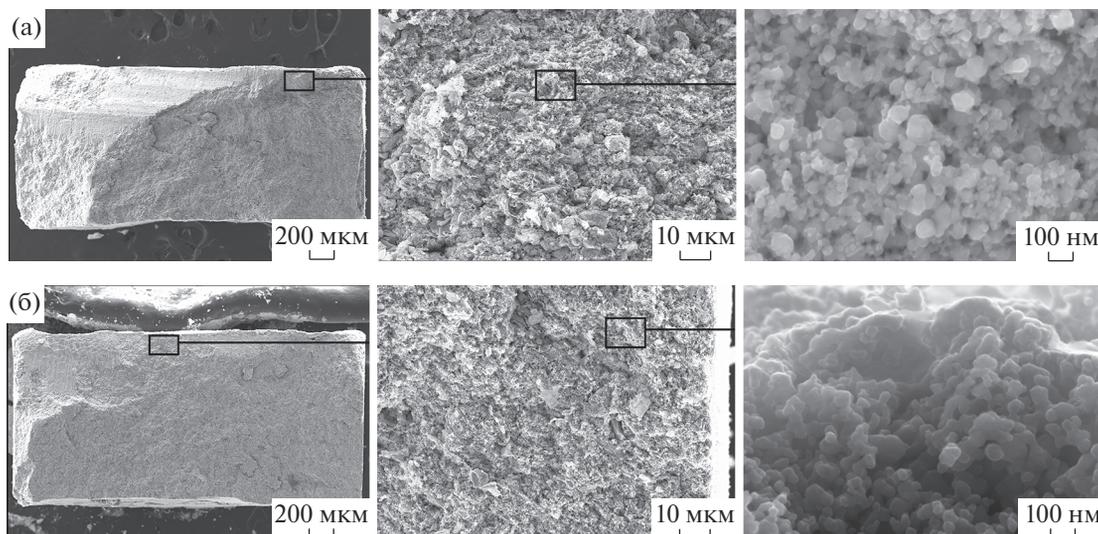


Рис. 8. СЭМ-снимки поперечных изломов образцов: а – пассивированного, б – медленно нагретого.

а во внутренних его слоях останется непрореагировавший материал. Для проверки этого предположения с помощью СЭМ анализировали микроструктуру поперечного излома цилиндрического образца после пассивации и медленного нагрева (остывания). На рис. 8 показаны микрофотографии изломов образцов, сделанные с различным увеличением. На фотографиях, сделанных с небольшим увеличением, видно, что структура образцов однородна. Эти результаты свидетельствуют об объемном характере процесса пассивации. На фотографиях изломов образцов, сделанных с большим увеличением, видны скопления наночастиц никеля с размером 50–100 нм, что совпадает с результатами, полученными при длительном нагреве в печи образцов диаметром 5 мм, и коррелирует с данными [9].

Интегральный ЭДА показал практически однородное распределение элементов (кислорода и никеля) по поверхности излома как образца без нагрева, так и нагретого без воспламенения (табл. 2).

Таблица 2. Содержание кислорода на поверхности излома образцов диаметром 3 мм по данным ЭДА

С, ат. %	
а	б
6.4	11.2
8.5	11.7
6.5	10.8
6	10.7
6.4	12.2
–	14.8

Примечание. Образцы а, б соответствуют рис. 8.

Цифры в столбцах табл. 2 при движении сверху вниз соответствуют изменению координаты пробы вдоль радиуса образца (движение от центра к поверхности).

Среднее содержание кислорода по поверхности излома как пассивированного, так и медленно нагретого образцов составляет примерно 7 и 12 ат. % соответственно. Среднеквадратичное отклонение составляет 0.9 и 1.4 ат. %, что гораздо меньше среднего содержания кислорода на поверхности излома. Увеличение содержания кислорода в медленно нагретом образце свидетельствует о том, что на стадии нагрева возрастает толщина пленки оксида никеля, препятствующая воспламенению образца. Однако при повторном быстром нагреве воспламенение происходит, что свидетельствует о незначительной толщине защитного слоя после медленного нагрева.

Обращает на себя внимание совпадение данных по содержанию и распределению кислорода по поверхности изломов образцов диаметром 5 и 3 мм, подвергавшихся нагреву до практически одинаковых температур. Это позволяет говорить об аналогичном механизме пассивации различных компактных образцов из пиррофорных нанопорошков никеля.

Проведенные эксперименты показали также, что пассивированные таким образом компактные образцы из нанопорошка никеля можно хранить на воздухе в интервале температур до 200°C без дополнительного окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали высокую термостабильность пассивированных ком-

пактных образцов из нанопорошка никеля, что позволяет безопасно хранить их на воздухе без дополнительного окисления в широком интервале температур.

Интегральный ЭДА показал практически однородное распределение элементов (кислорода и никеля) по поверхности излома как пассивированных, так и подвергавшихся тепловым нагрузкам образцов, что может свидетельствовать об объемном характере взаимодействия образцов с воздухом как в процессе пассивации, так и при нагреве до температур порядка 200°C.

На рентгенограммах пассивированных и подвергшихся нагреву образцов присутствует только фаза Ni, что говорит о незначительной толщине оксидного слоя или существовании оксидных форм в некристаллическом состоянии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет 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 // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 181. № 1–3. P. 873–880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.094>
2. 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. N.Y.: Elsevier, 2007. 644 p.
4. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave processes in Combustion of Solids. N.Y.: Springer, 2017. 284 p.
5. Flannery M., Desai T.G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M.A. Passivation and Stabilization of Aluminum Nanoparticles for Energetic Materials // *J. Nanomater.* 2008. V. 2015. P. 185–199. <https://doi.org/10.1155/2015/682153>
6. Meziani M.J., Bunker C.E., Lu F. et al. Formation and Properties of Stabilized Aluminum Nanoparticles // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2009. V. 1. P. 703–709. <https://doi.org/10.1021/am800209m>
7. Nagarajan and Hatton. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization // *ACS Symp. Ser.* Washington: Am. Chem. Soc., DC 2008.
8. Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Ковалев И.Д., Кочетков Р.А., Шукин А.С., Петров Е.В., Кочетов Н.А. Синтез нанопорошка никеля с контролируемыми пиррофорностью и средним размером // Докл. Академии наук. 2019. Т. 484. № 1. С. 48–51. <https://doi.org/10.31857/S0869-5652484148-51>
9. 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>
10. 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>
11. Сеплярский Б.С., Ивлева Т.П., Алымов М.И. Макрокинетический анализ процесса пассивации пиррофорных порошков // Докл. Академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 310–314. <https://doi.org/10.7868/S0869565218030131>
12. Dong S., Hou P., Cheng H., Yang H., Zou G. Fabrication of intermetallic NiAl by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction Using Aluminium Nanopowder under High Pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. 11023–11030. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/421>
13. Hunt E.M., Pantoya M.L. Ignition Dynamics and Activation Energies of Metallic Thermites: From Nano- to Micron-Scale Particulate Composites // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. Paper No. 034909. <https://doi.org/10.1063/1.1990265>
14. Rahman T., Mireles K., Gomez Chavez J.J. High Temperature Physical and Chemical Stability and Oxidation Reaction Kinetics of Ni–Cr Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 7. P. 4018–4028. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11560>
15. Kaisersberger E. Thermoanalytical Characterization of Nanomaterials // *New Research Trends in Materials Science*. Sibiu: ARM-5, 2007.
16. Kalska-Szostko Beata, Wykowska Urszula, Satul Dariusz, Nordblad Per. Thermal Treatment of Magnetite Nanoparticles // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 1385–1396. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.143>
17. Dean J.G. Thermal Decomposition of Nickel Formate // *Ind. Eng. Chem. Soc.* 1952. V. 44. P. 985–990.
18. 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 // Докл. Академии наук. 2019. Т. 488. № 4. С. 386–390. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524884386-390>