_____ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА Наноматериалов =

УДК 544.546.452.1

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАГРЕВА КОМПАКТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ С ЧАСТИЦАМИ НАНОРАЗМЕРА НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОЗДУХОМ

© 2021 г. М. И. Алымов¹, Б. С. Сеплярский^{1*}, С. Г. Вадченко¹, В. А. Зеленский¹, Н. М. Рубцов¹, Р. А. Кочетков¹, А. С. Щукин¹, И. Д. Ковалев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия *E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020; после доработки 30.09.2020; принята в печать 20.10.2020

В настоящей работе исследования проводились с компактными образцами из пирофорных порошков никеля со средним размером частиц 85 нм, полученных химико-металлургическим методом. Впервые экспериментально показана возможность осуществления пассивации на воздухе компактных образцов диаметром 3 мм из пирофорных порошков никеля с частицами наноразмера. Для относительной плотности, составляющей 0.4-0.5, время пассивации составляет всего 3-5 с. Согласно данным рентгенофазового анализа в пассивированных образцах наблюдается только фаза Ni. Установлено, что пассивированные образцы сохраняют термостабильность на воздухе при медленном (<10 град/с) нагреве до ~200°С, что является важным параметром для пожаробезопасности при обращении с нанопорошками. Электронно-микроскопическим анализом пассивированных образцов не обнаружено следов спекания наночастиц никеля, в том числе после проверки на термостабильность. Равномерное распределение кислорода по пассивированным образцам по данным энергодисперсионного анализа (среднеквадратичное отклонение – 0.9 ат.%) указывает на объемный характер взаимодействия образцов с воздухом при пассивации. Для полученных пассивированных образцов определены критические условия нагрева, при которых происходит самовоспламенение, что находится в согласии с классической теорией теплового взрыва H.H. Семёнова.

Ключевые слова: нанопорошок, компактный образец, пирофорность, критическое условие, тепловое воспламенение, пассивация, железо, никель, воздух.

DOI: 10.31857/S0207401X21040026

введение

Порошки металлов, размер всех частиц которого <100 нм (нанопорошки), являются пирофорными, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом вследствие 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]. Совокупность полученных нами данных свидетельствует о том, что для нанопорошков железа и никеля существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. Укажем, что наличие критического условия воспламенения, когда скорость тепловыделения превосходит скорость теплоотвода и стационарный процесс оказывается невозможным, установлено в предложенной акад. Н.Н. Семёновым теории теплового взрыва, которая является основой современной тепловой теории горения. Это означает, что развитые Н.Н. Семёновым [11] теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва вполне применимы для изучения воспламенения макрообъектов, состоящих из наночастиц [12].

Однако очевидно, что существуют ситуации, когда проведение пассивации нанопорошка технически невозможно или нежелательно, хотя технические операции с нанопорошком необходимо осуществить. Поэтому актуальной задачей является разработка методов получения компактных изделий из нанопорошков, позволяющих обеспечивать необходимый уровень пожаровзрывобезопасности при переработке как нанопорошков, так и изделий из них.

Литературные данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков весьма ограниченны. Так, в работах [13, 14] по исследованию зажигания наносистем с размерами частиц реагентов 40—80 нм показано, что температуры и энергии зажигания могут быть заметно ниже, чем в смесях ультрадисперсных порошков (1—100 мкм).

В работе [15] исследованы особенности распространения пламени по таблеткам из смесей нанопорошков Al/CuO (так называемые нанотермиты) в зависимости от их плотности при лазерном инициировании горения. Аналогичные измерения, описанные в монографии [16], были проведены для образцов из нанопорошков Al/MoO₃, и полученные для этого нанотермита результаты – качественно те же.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния режимов нагрева образцов, спрессованных из пирофорных нанопорошков никеля, на особенности их взаимодействия с воздухом с целью выявления условий пассивации компактных образцов. Измерены фазовый состав и микроструктура образцов после нагрева, а также распределение кислорода по сечению образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок никеля получали следующим образом. Предварительно синтезировали формиат никеля по реакции гидроксида никеля с муравьиной кислотой. Синтез гидроксида никеля осуществляли при щелочной обработке сульфата никеля, осаждении и сушке полученного гидроксида. Формиат никеля диспропорционирует при температуре свыше 205°С, при этом образуется нанопорошок никеля и выделяется газовая смесь, состоящая из углекислого газа, водорода и паров воды [17]. Реактор, описанный в работе [10], с насыпкой порошка формиата никеля толщиной 4 мм (15 г) помещали в печь в кварцевой лодочке и выдерживали в течение 50 мин при температуре 209°С 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°С в потоке аргона. В результате получали 4.7-4.8 г пирофорного нанопорошка никеля. Средний диаметр наночастиц, рассчитанный по величине удельной поверхности порошка, составлял 55 нм. Удельную поверхность наночастиц Ni определяли методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) на приборе Sorbi-M (погрешность измерений – не более 6%).

Нанопорошки никеля после изготовления хранили в атмосфере аргона чистотой 99.98% в плотно закрытом стеклянном бюксе. Пирофорные свойства порошка сохраняются в течение 2—3 сут. Вскрытие сосудов с порошком и прессование образцов проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Прессование образцов проводили в темение образцов проводили в лерчаточном боксе в атмосфере аргона.

Исследуемые образцы представляли собой таблетки диаметром 3.1 мм, высотой 2–2.5 мм и массой 40–60 мг. Относительная плотность образцов составляла 0.4-0.5, взвешивание проводили на аналитических весах GR-202 (погрешность измерений в диапазоне до 42 г равна ± 0.14 мг). Каждый из образцов в боксе помещали в отдельный стеклянный бюкс с притертой крышкой. Бюксы с образцами помещали в глубокую пластиковую емкость и извлекали из бокса через шлюз. Для исключения окисления образцов в емкость с бюксами подавался аргон. Непосредственно перед экспериментом бюксы с компактными образцами доставали из пластиковой емкости и открывали.

Образец вынимали и в течение 3–5 с устанавливали в тигель из нитрида бора. Фотография устройства для нагрева образцов и схема эксперимента приведены на рис. 1. 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 поверхностью образца обеспечивали равнодоступность подвода воздуха к нему. В экспериментах варьировали величину тока через графитовый нагреватель, что приводило к различным значениям скорости нагрева образца на начальном участке в интервале 16–26 с.

Сигнал от термопар регистрировали с помощью компьютера. Микроструктуру образцов после самовоспламенения и горения исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus компании Carl Zeiss. Фазовый состав образцов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического Cu(K_{α})-излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов 2 θ = $= 20^{\circ}$ -80° с шагом съемки 0.2°. Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было показано, что если отсутствовал внешний нагрев образца, то термопара не фиксировала



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

его саморазогрев. Это означает, что за время нахождения образца на воздухе в течение ≈ 5 с до размещения на термопаре *3* (см. рис. 1) произошла его пассивация.

На рис. 2 показаны термограммы нагрева образцов. Средняя скорость нагрева на начальном участке составляла от 7 до 16 град/с. При скоростях нагрева более 10 град/с, начиная с некоторой температуры, на термограммах наблюдается самопроизвольное увеличение скорости нагрева (воспламенение). Точка пересечения касательных к участкам термограмм в области саморазогрева соответствует температуре воспламенения T_c (~250–300°С). При скоростях нагрева <10 град/с саморазогрев не наблюдался (на кривых разогрева отсутствует точка перегиба), хотя образцы могут нагреваться до температур выше *Т_с*. В этом случае на участке нагрева успевает образоваться пленка оксида никеля достаточной толщины, препятствующая воспламенению образца.

Для выяснения влияния тепловыделения химических реакций окисления на термограмму нагрева при низких скоростях (без воспламенения) были проведены следующие эксперименты. Образец высотой 2.4 мм и диаметром 3 мм, изготовленный по описанной в работе методике, помещали в тигель 2 (см. рис. 1), не вынимали из него на всем протяжении эксперимента и не смещали

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 4 2021

относительно термопары. Эксперимент состоял из трех последовательных стадий

1. Проводили нагрев образца в условиях, не приводящих к его воспламенению (скорость нагрева на начальном участке менее 10 град/с, термограмма *1* на рис. 3). Затем нагрев отключали и охлаждали образец до комнатной температуры.



Рис. 2. Термограммы образцов при различной средней скорости нагрева на начальном участке (град/с): 1-7, 2-9, 3-11, 4-12, 5-16.



Рис. 3. Термограммы образцов при различной средней скорости нагрева: *1* – 7 град/с (исходный образец), *2* – 10 град/с, *3* – 7 град/с (сгоревший образец).



Рис. 4. Рентгенофазовый анализ пассивированных компактных образцов из нанопорошка никеля: *1* – без дополнительного нагрева, *2* – после медленного нагрева до 200°С, *3* – после быстрого нагрева и дальнейшего саморазогрева; ● – Ni, ▼ – NiO.

Таблица 1. Содержание кислорода в различных областях образцов (в ат.%) по данным ЭДА

Содержание кислорода	
пассивированный образец	медленно нагретый образец
6.4	11.2
8.5	11.7
6.5	10.8
6	10.7
6.4	12.2
	14.8

2. Далее осуществляли нагрев образца при скоростях нагрева, приводящих к его воспламенению (термограмма 2 на рис. 3).

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

Проведенные эксперименты показывают, что за период времени от извлечения образцов из бюксов на воздух до установки их в тигель (3–5 с) происходит их пассивация с сохранением химической активности при высокоскоростном нагреве. При медленном нагреве исходного образца не происходит заметного тепловыделения за счет реакции окисления никеля, поскольку термограммы сгоревшего (инертного) и исходного образцов совпадают. Проведенные эксперименты показали также, что пассивированные таким образом компактные образцы из нанопорошка никеля можно хранить на воздухе в широком интервале температур без дополнительного окисления, так как сохраняется их химическая активность.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов (без нагрева) и образцов после медленного нагрева (термограмма 1 на рис. 3) показал, что никаких изменений в фазовом составе не происходит (см. рис. 4). При быстром нагреве, приводящем к воспламенению образцов, на рентгенограммах продуктов взаимодействия образцов с воздухом обнаружены спектры, соответствующие фазам Ni и NiO (см. рис. 4) в количестве 60 и 40 мас.% соответственно (метод корундовых чисел).

На основании результатов работ [9, 10] можно было ожидать, что процесс взаимодействия образца с воздухом будет носить поверхностный характер, а во внутренних слоях образца останется непрореагировавший материал. Для проверки этого предположения методом СЭМ анализировали микроструктуры поперечного излома цилиндрического образца после пассивации и медленного нагреваостывания. На рис. 5 показаны фотографии изломов образцов, сделанные с различным увеличением. На фотографиях, сделанных с небольшим увеличением, видно, что структура образцов вблизи внешней поверхности 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 согласуется с данными работы [9].

Интегральный энергодисперсионный анализ (ЭДА) показал практически однородное распределение элементов (кислорода и никеля) по поверхности излома как пассивированного, так и медленно нагретого образца (табл. 1). При анализе экспериментальных данных ЭДА следует учитывать тот факт, что анализировался поперечный излом образца, а не шлиф. Поэтому результаты



Рис. 5. Микроструктура поперечного излома образцов с различным увеличением: *а* – пассивированного, *б* – медленно нагретого.

ЭДА носят качественный, а не количественный характер и дают представление только о соотношении содержания кислорода в различных областях излома образца и в различных образцах.

Среднее содержание кислорода на поверхности излома как пассивированного, так и медленно нагретого образца составляет примерно 7 и 12 ат.% соответственно. Среднеквадратичное отклонение $S = \left[\sum_{n} (x - \overline{x})^2 / n\right]^{1/2}$ составляет соответственно 0.9 и 1.4 ат.%, что гораздо меньше среднего содержания кислорода на поверхности излома. Увеличение содержания кислорода в медленно нагретом образце подтверждает нашу гипотезу, высказанную в начале статьи, о том, что при медленном нагреве на участке нагрева успевает образоваться пленка оксида никеля достаточной толщины, препятствующая воспламенению образца. Однако при повторном быстром нагреве воспламенение происходит, что свидетельствует о незначительной толщине защитного слоя после медленного нагрева.

выводы

1. Установлены условия пассивации за 3–5 с компактных образцов диаметром 3 мм из пирофорного нанопорошка никеля с относительной плотностью, составляющей 0.4–0.5.

2. Определены критические условия нагрева, разделяющие процессы с воспламенением (быстрый нагрев) и без воспламенения.

3. Установлено, что при медленном нагреве исходного образца не происходит заметного тепловыделения за счет реакции окисления никеля. 4. Показано, что на спектрах РФА пассивированных образцов присутствует только фаза Ni, что говорит о незначительном содержании оксидных фаз (<5%) после пассивации.

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

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. // France J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. № 1–3. P. 873.
- Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 1. P. 39.
- Nanoparticle Technology Handbook / Eds. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. Elsevier, 2007.
- 4. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Springer international publishing, 2017.
- Flannery M., Desai T.G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M.A. // Hindawi Publ. Corp. J. Nanomater. 2008. V. 2015. P. 185.
- Meziani M.J., Bunker C.E., Lu F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. P. 703.
- Nagarajan R., Hatton T.A. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization. ACS Symp. Ser. Washington DC: Amer. Chem. Soc., 2008.

- 8. Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С. и др. // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 1. С. 48; https://doi.org/10.31857/S0869-5652484148-51
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S. et al. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 6. P. 631; 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. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 5. P. 482; https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.09.017
- Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

- 12. Сеплярский Б.С., Ивлева Т.П., Алымов М.И. // Докл. АН. 2018. Т. 478. № 3. С. 310.
- 13. Dong S., Cheng H., Yang H., Hou P., Zou G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11023.
- Hunt E.M., Pantoya M.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. Paper No. 034909.
- Saceleanu F., Idir M., Chaumeix N., Wen J.Z. // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 465; https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00465
- Gromov A.A., Teipel U. Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- 17. Dean J.G. // Ind. Eng. Chem. Soc. 1952. V. 44. P. 985.