

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Пассивация пирофорных никелевых нанопорошков

*М.И. Алымов<sup>1,2</sup>, В.А. Зеленский<sup>1</sup>, А.Б. Анкудинов<sup>1</sup>,  
Б.С. Сеплярский<sup>2</sup>, Н.М. Рубцов<sup>2</sup>, И.В. Трегубова<sup>1</sup>.*

1- ИМЕТ РАН, 2 - ИСМАН

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-7-23

### Введение

Высокая удельная поверхность нанопорошков обуславливает их пирофорность, высокую активность и приводит к протеканию самопроизвольных процессов, например, к самовозгоранию, слёживанию и взаимодействию с окружающей средой. Для электровзрывных нанопорошков алюминия с оксидным покрытием было отмечено уменьшение удельной поверхности порошка при хранении с 15-18 м<sup>2</sup>/г до 14 м<sup>2</sup>/г через 1 год и до 13 м<sup>2</sup>/г через 4 года после получения [1]. Пирофорность порошков значительно затрудняет их использование.

Пирофорность – это способность порошка к самовоспламенению на воздухе в отсутствие внешнего нагрева, обусловленная экзотермическими реакциями окисления вещества на воздухе. Поскольку тепловыделение при окислении частицы пропорционально площади её поверхности, а её теплосодержание пропорционально массе, то скорость роста температуры окисляющейся частицы обратно пропорциональна первой степени её линейных размеров. Следовательно, при достаточно малых размерах может наступить срыв теплового равновесия и воспламенение частицы. Пирофорность свойственна дисперсным порошкам многих металлов (Fe, Co, Ni, Mn, V и др.).

Пирофорность может проявляться и при механическом дроблении компактных металлических материалов, когда от массы металла, поверхность которого пассивирована, например, оксидной плёнкой, механически отделяются дисперсные частицы, самовоспламеняющиеся на воздухе. В этом случае пирофорность проявляется как искрение при трении или ударе.

Способность проявлять пирофорность применяется в бронебойных снарядах кинетического типа и в снарядах из обедненного урана. После пробивания брони снаряд или его сердечник, изготовленный из пирофорного материала, дробится на части и самовозгорается, увеличивая эффективность поражения бронетехники [2].

Пассивация материала – это перевод его в неактивное, пассивное состояние, за счет образования тонких поверхностных слоёв соединений,

препятствующих взаимодействию материала с окружающей средой. При пассивации (уменьшении химической активности) порошков на поверхности частиц создается слой из молекул другого вещества (пассиватора) или из молекул соединения пассиватора с веществом частиц, который защищает их от взаимодействия с окружающей средой. В качестве пассиваторов первого типа используются инертные газы, азот, пары тяжелых углеводородов, органические растворители, не содержащие влаги: спирт, гексан, толуол, бензол, эфир, силиконовый лак, а второго типа: газы, вступающие в реакцию (например, кислород, азот). Используют также водорастворимые полимеры, например, поливинилпирролидон, который легко удаляется при нагреве [3]. Для пассивации используют также микрокапсулирование – создание защитных оболочек из пленкообразующих веществ [4].

В данной статье представлены результаты комплексных исследований пассивации пиррофорных никелевых нанопорошков.

### **Методы синтеза пиррофорных металлических нанопорошков.**

Пиррофорные металлические нанопорошки получают различными методами, например: метод испарения-конденсации, левитационно-струйный метод, электрический взрыв проводников, плазмохимический метод, метод газофазных реакций, разложение нестабильных соединений (пирролиз, термолиз, фотолиз), химико-металлургический метод (метод осаждения из растворов с последующей термообработкой продуктов осаждения), электролитический (электрохимический) метод, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), конверсионное распыление и другие [5].

Химико-металлургический метод синтеза металлических нанопорошков заключается в осаждении из растворов гидроксидов с последующей термообработкой продуктов осаждения в токе водорода. Осаждение проводят при комнатной температуре, что не требует применения сложного химического оборудования. После осаждения и промывки гидроксидов их восстанавливают, например, в водороде. Восстановление проводят в вертикальных или горизонтальных реакторах.

Метод позволяет получать нанопорошки узкого фракционного состава с низким содержанием примесей, не требует использования дорогого технологического оборудования, переход от выпуска одного порошка к другому легко осуществим.

После восстановления в водороде получаем пиррофорные металлические нанопорошки.

### Результаты и их обсуждение.

Нанопорошки никеля получали разложением формиата никеля при нагревании в печи. Формиат никеля начинает разлагаться при температуре около 210 °С, в результате получается порошок никеля, а также выделяется газовая смесь, состоящая в основном из углекислого газа, водорода и паров воды [6]. Синтез формиата никеля проводили в две стадии. Предварительно синтезировали гидроксид никеля посредством щелочной обработки сульфата никеля, осаждения полученной взвеси и сушки осадка. Затем получали формиат никеля по реакции между гидроксидом никеля и муравьиной кислотой [7].

Реактор [8] с насыпками порошка формиата никеля толщиной 1, 2, 3, 4 и 5 мм в кварцевой лодочке, помещали в печь, нагретую до температуры 209 °С, и выдерживали в течение 70 минут в потоке водорода или аргона. Затем реактор извлекали из печи и охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры. В кварцевой лодочке находилась хромель-алюмелевая термопара диаметром 0.2 мм, помещенная в порошок; термопара не касалась стенок лодочки. Если пассивация проводилась при температурах ниже комнатной, то реактор помещали во внешнюю ванну криостата НААКЕ-Q (Германия), и охлаждали до требуемой температуры (плюс 3 - минус 10 °С) в потоке аргона. В качестве охлаждающего агента использовали этиловый спирт. После достижения необходимой температуры поток аргона заменяли на поток сухого охлажденного воздуха. Сухой охлажденный воздух получали пропусканием атмосферного воздуха через колонку, наполненную твердой щелочью (KOH) и трубчатую спираль, помещенную во внутреннюю ванну криостата [9]. Разогрев, регистрируемый термопарой после замены потоков, служил индикатором начала реакции окисления нанопорошка никеля. Также для изучения изменения распределения температуры по поверхности образца во времени и определения максимальной температуры разогрева в каждый момент времени использовали инфракрасную камеру Flir 60 (скорость съемки 60 кадров/с, разрешение 320x240 pix, интервал чувствительности 8 - 14 мкм). Если воспламенение происходило, то наблюдались неоднородные (“finger-like”) волны распространения реакции из первичных центров воспламенения (начальная температура больше или равна 2 °С, Рис. 1а). Если воспламенение отсутствовало в течение 10 минут (начальная температура – меньше чем 0 °С, Рис. 1б), поток воздуха заменяли потоком аргона, и реактор нагревали до комнатной температуры. Затем кварцевую лодочку с пассивированным нанопорошком никеля извлекали из реактора. Рентгенофазовый анализ

полученных образцов подтвердил правильность такой классификации режимов пассивации в сухом охлажденном воздухе.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М (Россия) с координатно-чувствительным детектором. Оже спектры получали с использованием спектрометра JEOL JAMP-9500F с разрешением в SEI (изображение во вторичных электронах) режиме 3 нм (при 25 кВ, 10 Па). Диаметр электронного зонда составлял 8 нм (при ускоряющем напряжении 25 кВ и давлении в камере, равном 1 Па). Спектрометр был оборудован электростатическим полусферическим анализатором (HSA) и многоканальной ионной пушкой с энергией ионов от 0.01 до 4 кэВ. Измерения величин удельной поверхности образцов проводили с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ.

Микроструктуру порошков исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus / INCA 350 Oxford Instruments).

Последовательности кадров инфракрасной видеосъемки процесса взаимодействия нанопорошков никеля с потоком сухого охлажденного воздуха при начальных температурах плюс 2°C (Рис. 1a) и минус 3°C (Рис.1b), представлены на Рис. 1.

Нанопорошки никеля были получены из формиата никеля в потоке водорода при 209 °С в течении 70 мин.

При визуальном анализе данных инфракрасной видеосъемки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров независимо от фактического значения температуры. Реальные значения максимальной и минимальной температуры в данный момент времени показаны вблизи левой границы каждого кадра. На Рис. 1a отчетливо видно, что на первом этапе процесса воспламенения (кадры 1, 2) на фоне разогрева всего образца возникают локальные очаги реакции. Затем из наиболее разогретых очагов распространяются пространственно неоднородные волны реакции (кадры 4-6). При температуре минус 3°C (Рис.1б) также наблюдается самопроизвольное возникновение и протекание реакции окисления нанопорошка никеля сухим охлажденным воздухом, сопровождающееся разогревом образца. Но в отличие от рис.1a окисление происходит практически одновременно по всей поверхности без выраженного фронта химического превращения и при значительно меньших температурах. Следовательно, критические условия очагового воспламенения, приводящие

к возникновению и распространению фронта реакции, не достигаются [10-12].

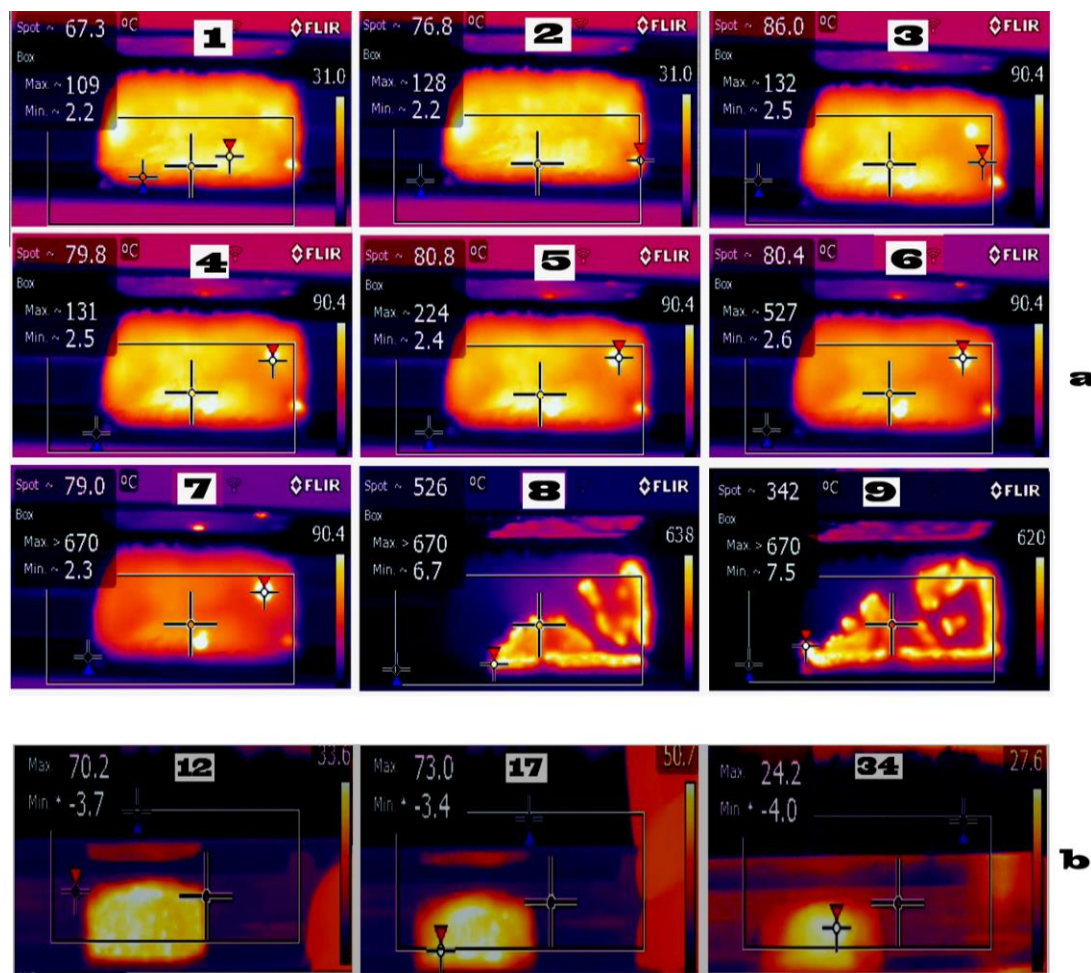


Рис. 1. Последовательности кадров инфракрасной видеосъемки процесса пассивации нанопорошков Ni, полученных в потоке водорода при 209 °С в течении 70 мин. Пассивация проводилась в потоке сухого воздуха при начальных температурах плюс 2°С (а) и минус 3°С (б). Скорость съемки 60 кадров в секунду. Большой крест на каждом кадре фиксирует точку, в которой непрерывно измеряется температура (значение температуры показано вблизи левой границы каждого кадра, вверху), меньший крест и меньший крест с красным флажком, автоматически указывают на точки с минимальной и максимальной температурой в выделенном прямоугольнике (значение температур показаны вблизи левой границы каждого кадра). Номер кадра соответствует времени в секундах с момента замены потока аргона на поток сухого охлажденного воздуха.

Это означает, что режимы пассивации сухим охлажденным воздухом при температуре плюс 2°C и температуре минус 3°C качественно отличаются. Важно отметить, что проведение процесса пассивации при низких температурах не только открывает возможность использовать в качестве пассивирующего агента сухой охлажденный воздух, но (как будет показано ниже) приводит к уменьшению среднего размера наночастиц никеля после пассивации и уменьшению толщины пассивирующей оксидной пленки на наночастицах никеля.

Типичные зависимости максимальной температуры разогрева образца от времени в процессе пассивации при различных начальных температурах представлены на Рис. 2. Как видно из рисунка, чем меньше начальная температура, тем меньше разогрев (Рис.2); кроме того, при низкой начальной температуре (минус 3°C) фронтальный режим превращения отсутствует. Разогрев нанопорошка при начальной температуре минус 8°C также обусловлен тепловыделением в реакции окисления никеля, приводящей к возникновению тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошка никеля, также как и для засыпок из нанопорошка железа [9], существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах из наночастиц.

Известно [13], что энергия активации пирофорного порошка никеля в реакции окисления кислородом составляет  $3100 \pm 300$  кал/моль, что характерно для поверхностных процессов [14].



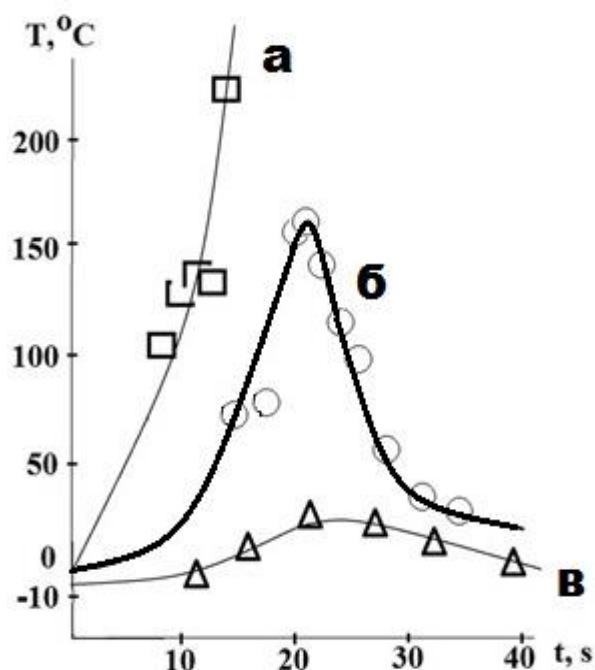


Рис.2. Зависимости максимального разогрева образца в процессе пассивации (пассивирующий агент сухой воздух) при различных начальных температурах. При плюс 2°C - кривая а, при минус 3°C - кривая б, при минус 8°C - кривая в (получена с помощью термопары).

Дополнительно отметим, что измеренная нами [12] энергия активации в процессах воспламенения нанопорошка железа составляет ~7500 кал/моль. Эта величина энергии активации находится в хорошем согласии с энергией активации воспламенения пирофорного порошка железа ( $4900 \pm 700$  кал/моль), определенной в [13]. Такое согласие является дополнительным аргументом в пользу поверхностного механизма окисления металлических нанопорошков.

Рентгенофазовый анализ показал, что непассивированные образцы после сгорания в воздухе (начальная температура образца  $T_0 \geq 2^\circ\text{C}$ ) содержат оксид никеля, а также значительное количество металлического никеля, тогда как образец нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе более 10 минут при  $T_0 \leq$  минус 3°C, содержит только металлический никель. Поскольку рентгенофазовый метод для образцов, полученных при  $T_0 \leq$  минус 3°C обнаруживает только никель, то оксидный слой должен быть очень тонким [15]. Если мы полагаем, что время завершения пассивации соответствует остыванию образца до начальной температуры, то как видно из Рис. 2в, процесс пассивации при  $T_0$ , равной минус 8°C, заканчивается через 1 минуту

после начала подачи сухого воздуха, что позволило ограничить время пассивации 5 минутами. Затем реактор нагрели до комнатной температуры и лодочку с порошком извлекли из реактора. Рентгенофазовый анализ этого образца показал наличие только никеля.

Оже измерения позволили оценить толщину защитной оксидной пленки. На Рис. 3а показан Оже спектр поверхности пассивированного нанопорошка Ni. Видно, что пассивированные частицы содержат атомы Ni и кислорода (O) наряду с обычно обнаруживаемой примесью углерода (C). Изображения SEI (эмиссия вторичных электронов) наночастиц Ni, полученных в потоке водорода при 209 °C в течении 70 мин и пассивированных при 20 °C в потоке аргона, содержащего 3% воздуха, (время пассивации 10 минут) и наночастиц никеля, полученных в тех же условиях и пассивированных при минус 8°C в потоке сухого охлажденного воздуха (время пассивации 5 минут), представлены на Рис. 3б и 3с соответственно. Видно, что частицы никеля находятся в контакте друг с другом и образуют агломераты [16].

Зависимость состава от глубины травления для трех выбранных положений зондирующего луча, отмеченных на рис. 3б и 3с, показана на Рис. 3б1 (пассивация при 20°C) и рис. 3с1 (пассивация при минус 8°C) соответственно. Отметим, что измеренные значения атомной плотности имеют качественный характер, поскольку зондирующий луч в месте анализа может касаться частиц, лежащих в нижних слоях образца. Из анализа данных Рис. 3б1 следует, что плотность атомов кислорода для наночастиц никеля, пассивированных при 20 °C, становится близкой к нулю на глубине более 8 нм; плотность атомов кислорода для наночастиц никеля, пассивированных при минус 8°C (Рис. 3с1), становится близкой к нулю на глубине менее 6 нм. Это означает, что толщина пассивирующей оксидной пленки на наночастицах никеля меньше для частиц, пассивированных при температуре минус 8°C. По данным Рис. 3с1 средняя толщина пассивирующей оксидной пленки для частиц, пассивированных при минус 8 °C, может быть оценена как ~ 5 нм.

Поскольку SEI изображения обладают сравнительно низким разрешением, что не позволяет увидеть реальный размер отдельных частиц, составляющих образец, то для решения этой задачи был использован метод сканирующей электронной микроскопии. На Рис. 4 представлены фотографии высокого разрешения пассивированных в различных условиях нанопорошков никеля, сделанные с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus / INCA 350 Oxford Instruments). Нанопорошки никеля были получены из формиата никеля в потоке водорода

при 209 °С в течении 70 мин, а затем пассивированы либо при 20 °С в течение 10 минут (показан слева), либо при минус 8 °С в потоке охлажденного сухого воздуха в течение 5 минут (показан справа).

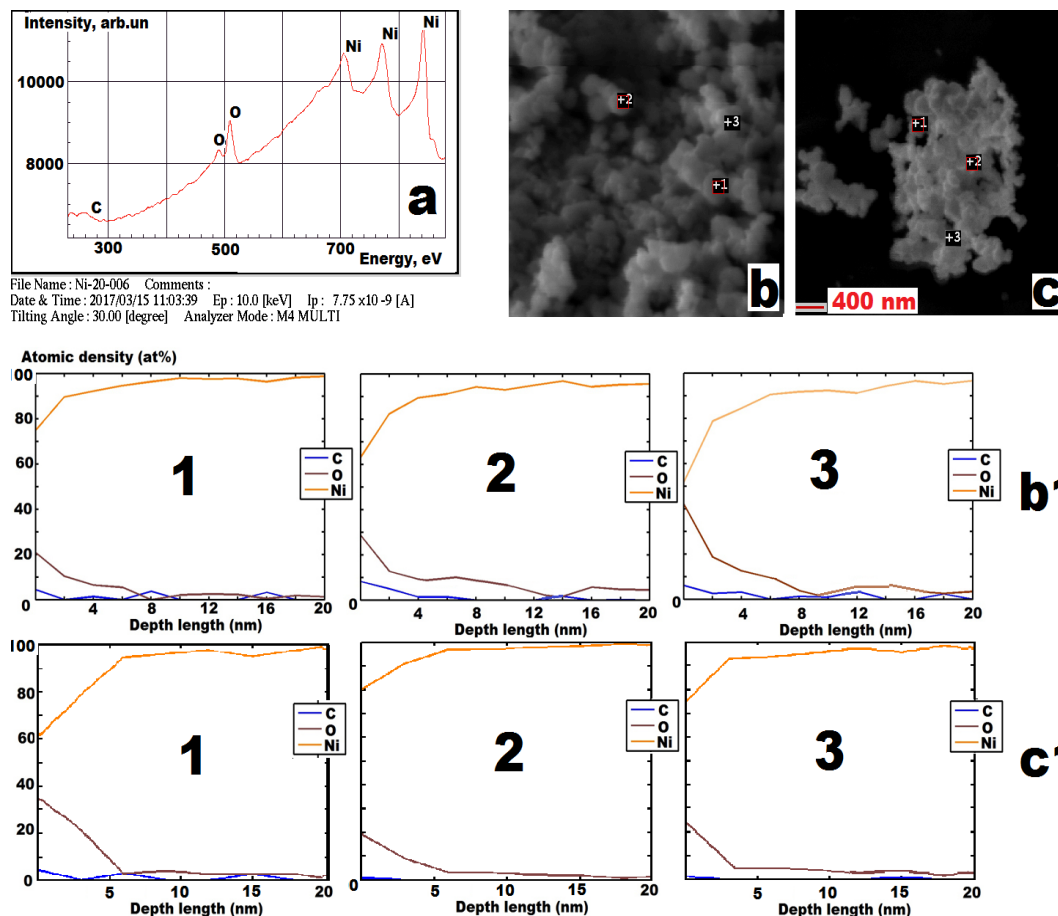


Рис.3. а) Оже спектр поверхности нанопорошка никеля,  
 б) Изображение SEI нанопорошка никеля, пассивированного при 20 °С;  
 с) Изображение SEI нанопорошка никеля, пассивированного при минус 8 °С;  
 б1) зависимость состава от глубины травления приповерхностного слоя нанопорошка никеля в трёх точках, отмеченных цифрами на рис.3б, (10 минут пассивации при 20 °С);  
 с1) зависимость состава от глубины травления приповерхностного слоя нанопорошка никеля в трёх точках, отмеченных цифрами на рис.3с, (5 минут пассивации при минус 8 °С);  
 Изображения образцов, Оже спектр и профили глубины были получены при комнатной температуре.

Как видно из рисунков, имеет место значительное различие между размерами наночастиц никеля, пассивированных при различных

температурах. Этот результат можно объяснить известным из литературы фактом замедления агломерации и коалесценции металлических наночастиц при понижении температуры [17].

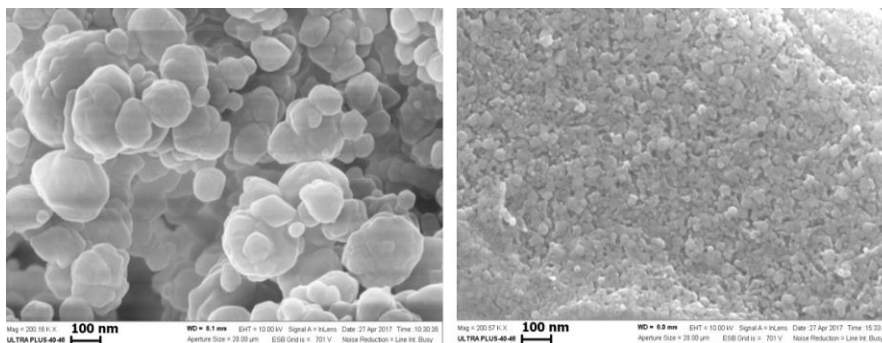


Рис.4. Фотографии нанопорошков никеля, пассивированных при 20 °С в течение 10 минут в потоке аргона, содержащего 3% воздуха (слева), и при минус 8 °С в течение 5 минут в потоке сухого воздуха (справа).

В следующей серии экспериментов было показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 мин при 209 °С в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного никеля, однако в этом случае средний размер частиц нанопорошка, определенный по результатам измерений удельной поверхности нанопорошков методом БЭТ, является наименьшим (Рис. 5). На Рис. 5 представлены фотографии частиц нанопорошков никеля, синтезированных в потоке водорода и пассивированных в потоке аргона, содержащего 3% воздуха (Рис. 5 (1)), и непирофорных частиц нанопорошков никеля, синтезированных в потоке аргона (Рис.5 (2)). Эти фотографии были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus / INCA 350 Oxford Instruments). Как видно из Рис. 5, частицы никеля находятся в контакте друг с другом, формируя агломераты; средний размер наночастиц никеля, полученных в потоке аргона, заметно меньше, чем для синтезированных в потоке водорода.

Причина пирофорности наночастиц никеля, которые получали в потоке водорода, заключается в том, что обработка формиата никеля водородом вместо аргона предотвращает отравление активного никеля оксидом углерода CO, который образуется в реакции  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  и адсорбируется на никеле. В потоке водорода CO реагирует с водородом на поверхности частиц никеля, активируя эту поверхность [6].

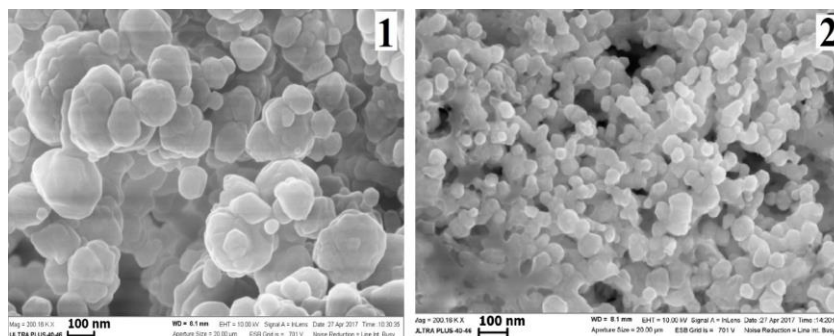


Рис.5. Фотографии нанопорошков никеля, синтезированных из формиата никеля при 209°C в различной газовой среде: 1 - 70 минут в потоке водорода, затем 10 мин пассивации в потоке аргона, содержащего 3% воздуха, толщина образца 2 мм; 2 – 70 минут в потоке аргона, без пассивации, толщина образца 2 мм.

На Рис.6 представлены зависимости удельной поверхности наночастиц никеля, определенной методом БЭТ, от толщины образца. Жирные пустые кружки соответствуют наночастицам никеля, синтезированным в потоке аргона. Тонкие пустые кружки соответствуют наночастицам никеля, полученным в потоке водорода и затем пассивированным 10 мин в потоке аргона, содержащего 3% воздуха. Для образца толщиной 3 мм, полученного в потоке аргона, в соответствии с рис.6, удельная поверхность  $s$  равна  $22.0 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда по формуле  $d = 6 / (\rho \cdot s)$  ( $\rho = 8.9 \text{ г}/\text{см}^3$  - плотность никеля) можно рассчитать значение среднего диаметра частиц  $d$  ( $d = 30 \text{ нм}$ ). Для образца 3 мм толщины, полученного в потоке водорода,  $s = 7.9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что дает величину среднего диаметра частиц  $d = 85 \text{ нм}$ .

Рассмотрим, как меняются значения удельной поверхности нанопорошка никеля, когда в процессе синтеза меняется состав газовой среды. Закрашенные кружки на Рис. 6 относятся к наночастицам никеля, которые синтезировали из формиата никеля в течение 70 минут в потоке аргона, затем 10 минут в потоке водорода и 15 мин пассивировали в потоке аргона, содержащем 3% воздуха. Квадрат относится к синтезу нанопорошка никеля 3 мм толщины в течение 70 минут в потоке аргона, затем 10 минут в потоке водорода без пассивации. Пассивацию не проводили, потому что образец 3 мм толщиной, полученный в этих условиях, разогревается, но не горит (см. Рис. 7). Как видно из Рис.6, значения удельной поверхности и, соответственно, средние размеры частиц находятся между верхней и нижней кривой, т.е. между значениями, полученными для синтеза только в потоке аргона или только в потоке водорода. При этом из Рис. 6 видно, что пассивация приводит к заметному увеличению среднего размера частиц.

Следовательно, можно ожидать, что синтез наночастиц никеля в аргоне и дальнейшая обработка частиц водородом в течение различных временных интервалов обеспечат как управление средним размером частиц, так и регулирование степени пирофорности нанопорошка. Обратим внимание, что зависимость величины удельной поверхности наночастиц никеля, полученных в потоке аргона, от толщины образца имеет максимум для толщины 3 -4 мм. Поэтому далее будет рассмотрено поведение образцов толщиной 1, 2 и 3 мм.

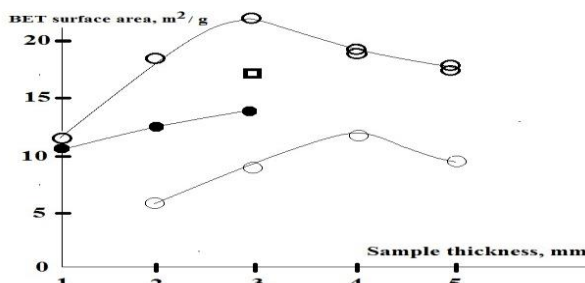


Рис.6. Зависимости удельной поверхности наночастиц Ni, определённой методом БЭТ от толщины образца при различных условиях получения.

Жирные пустые кружки - синтез из формиата никеля: 70 минут в потоке аргона при 209 °С; без пассивации.

Тонкие пустые кружки - синтез из формиата никеля: 70 минут в потоке водорода при 209 °С, затем 10 мин пассивации в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при 20 °С.

Квадрат - синтез из формиата никеля: 70 минут в потоке аргона, затем 10 минут в потоке водорода при 209 °С, без пассивации (не пирофорный образец).

Закрашенные кружки - синтез из формиата никеля: 70 минут в потоке аргона, затем 10 минут в потоке водорода при 209 °С, 15 мин пассивации в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при 20 °С.

Кривые проведены методом наименьших квадратов.

Авторами было показано, что нанопорошок никеля, синтезированный в потоке аргона, может становиться пирофорным при последующей обработке водородом, причем станет ли порошок пирофорным, зависит как от длительности обработки водородом, так и от толщины образца. Этот результат иллюстрирует Рис. 7. На Рис.7 представлены типичные последовательности видеок кадров одновременной инфракрасной съёмки динамики разогрева образцов нанопорошка никеля 1, 2, 3-миллиметровой толщины в воздухе (на каждом кадре слева направо). Эти образцы были получены при совместном синтезе в одинаковых условиях. В нижней части каждого кадра справа показано время (в секундах) после момента извлечения

лодочки с образцами из реактора. Напомним, что при визуальном анализе данных инфракрасной видеосъёмки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров независимо от фактического значения температуры. Реальные значения максимальной и минимальной температуры в данный момент времени показаны вблизи левой границы каждого кадра, температура в выбранной точке показана вблизи правой границы каждого кадра. Большой крест на каждом кадре фиксирует выбранную точку, в которой непрерывно измеряется температура, меньший крест и меньший крест с красным флажком автоматически указывают на точки с минимальной и максимальной температурой в выделенном прямоугольнике. На Рис. 7а показано горение образцов нанопорошка никеля различной толщины, синтезированных при обработке формиата никеля в течение 70 минут в потоке аргона и затем 30 минут в потоке водорода. Как видно из Рис.7а, все три образца горят в воздухе; образец 3 мм толщиной воспламеняется первым.

На Рис. 7б представлено горение образцов нанопорошка никеля различной толщины, полученных обработкой формиата никеля в течение 70 минут в потоке аргона и затем 10 минут в потоке водорода. Как видно из Рис. 7б, образец толщиной 3 мм не воспламеняется вообще; образец толщиной 2 мм воспламеняется первым. Наконец, все образцы, синтезированные из формиата никеля в течение 70 минут в потоке аргона без дополнительной обработки в потоке водорода, не воспламеняются на воздухе (Рис. 7с). Однако, также как и для рис.7 а) и б) наблюдается самопроизвольное возникновение и протекание реакции окисления нанопорошка никеля воздухом, сопровождающееся разогревом образца. Но в отличие от рис.7. а, б окисление происходит практически одновременно по всей поверхности без выраженного фронта химического превращения и при значительно меньших температурах.

Рентгенофазовый анализ образцов нанопорошка никеля, соответствующего Рис. 7 б, представлен на Рис.8. Результаты, показанные на Рис.8, подтверждают выводы о характере взаимодействия образцов различной толщины с воздухом после двухстадийного синтеза. Данные, приведённые на Рис. 8 для различных толщин образцов при одинаковых условиях синтеза, указывают на частичное окисление образцов а), б) и полное отсутствие горения для образца с). Из Рис.8 видно, что химическое превращение в образцах а), б) протекает не полностью; в образцах

содержится металлический никель. Возможно, это связано с неоднородным (finger-like) характером горения (Рис 76).

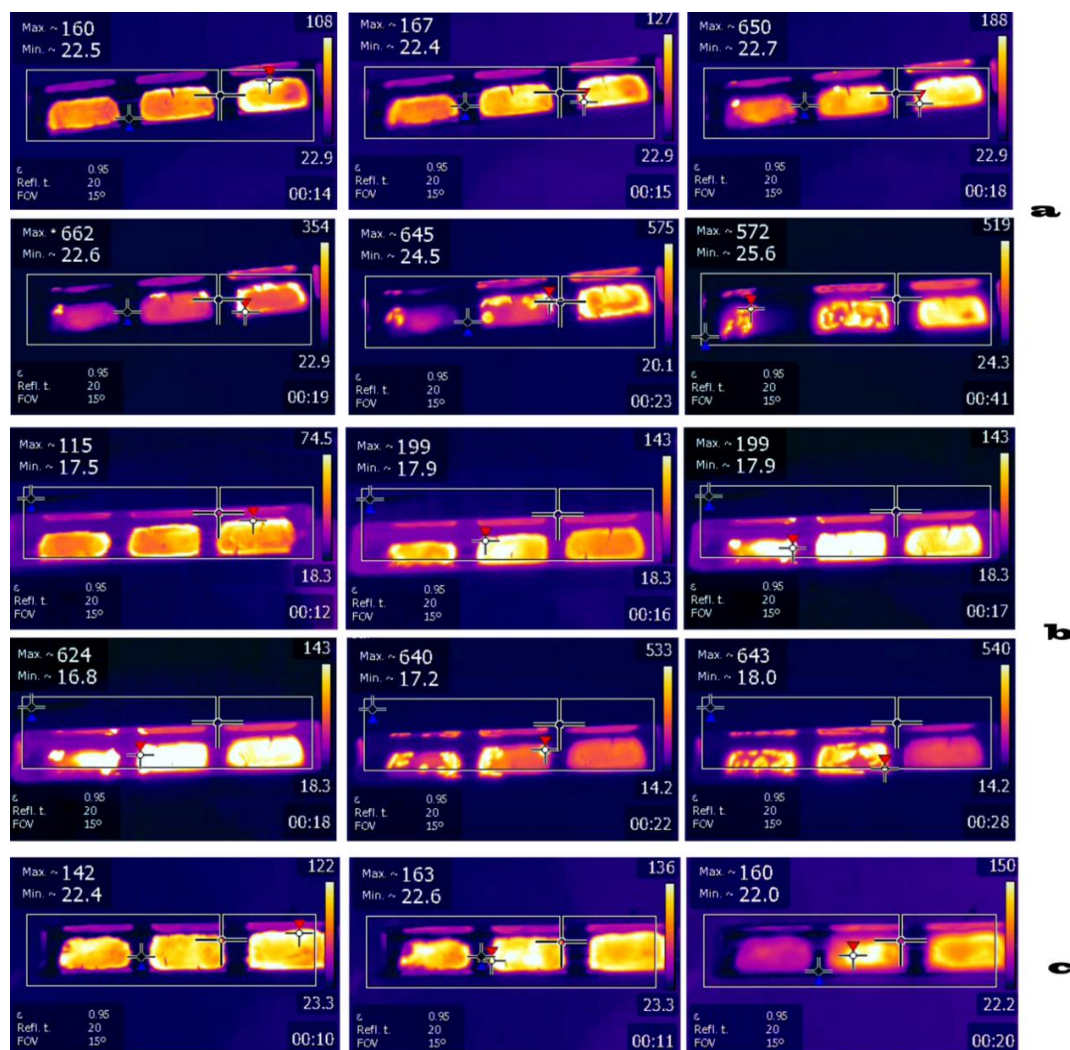


Рис.7. Типичные последовательности видеокadres инфракрасной съёмки поведения нанопорошков никеля при взаимодействии с воздухом. Начальная температура 20 °С. Скорость съёмки 60 кадров в секунду. Большой крест на каждом кадре фиксирует точку, в которой непрерывно измеряется температура (значение температуры показано вблизи правой границы каждого кадра, вверху), меньший крест и меньший крест с красным флажком, автоматически указывают на точки с минимальной и максимальной.

Следует отметить, что наночастицы никеля контролируемого среднего размера, полученные в потоке аргона и затем обработанные в потоке водорода, могут быть затем пассивированы (10 минут в потоке аргона,



содержащего 3% воздуха в наших условиях) для дальнейшего хранения. Пассивация частиц, полученных в аргоне, не требуется, однако при необходимости их дальнейшей активации как катализатора требуется обработка в потоке водорода.

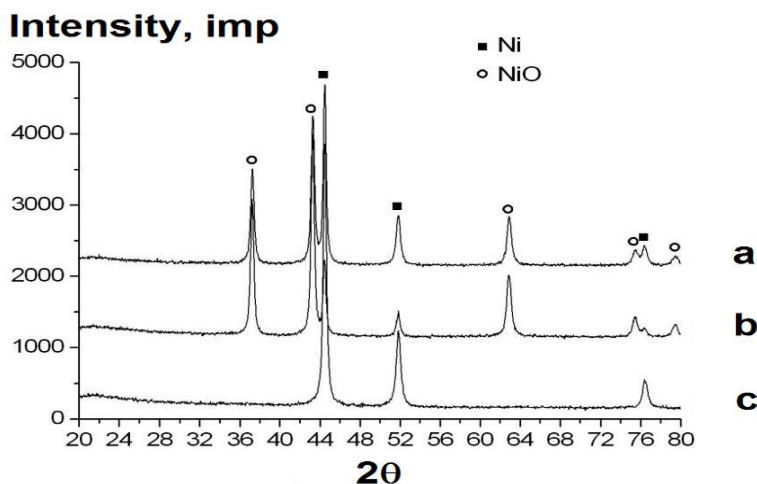


Рис.8. Рентгенограммы нанопорошков никеля, полученных при одинаковых условиях синтеза (70 минут в потоке аргона и 10 минут в потоке водорода, без пассивации), но отличающиеся толщиной засыпок формиата:  
 а) 1 мм (нанопорошок никеля при контакте с воздухом воспламенился и сгорел),  
 б) 2 мм (нанопорошок никеля при контакте с воздухом воспламенился и сгорел)  
 в) 3 мм (нанопорошок никеля при контакте с воздухом разогревался, но не сгорел).

## Выводы

Экспериментально показано, что при температуре ниже 0°C нанопорошок никеля не воспламеняется в сухом воздухе; однако, пассивация при этом происходит, что обеспечивает стабильность состава наночастиц никеля в воздухе при комнатной температуре.

Показано, что образцы наночастиц никеля, пассивированных в сухом воздухе при температуре ниже 0°C, по данным РФА, содержат только металлический никель.

Методом сканирующей электронной микроскопии и Оже спектроскопии установлено, что проведение пассивации при температурах ниже 0°C предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц никеля, поэтому средний размер пассивированных наночастиц при низкотемпературной пассивации меньше, чем при проведении пассивации при комнатной температуре.

С помощью ионного травления и Оже спектроскопии показано, что толщина оксидного слоя на наночастицах никеля при низкотемпературной пассивации заметно меньше, чем при проведении пассивации при комнатной температуре.

Экспериментально показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 минут при 209 °С в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni, в этом случае нанопорошок никеля имеет наименьший средний размер (30 нм).

Метод синтеза наночастиц никеля из формиата никеля в потоке аргона и дальнейшая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение различных временных интервалов позволяет как управлять средним размером частиц, так и контролируемо изменять степень пирофорности нанопорошка.

Управление средним размером возможно также осуществлять при варьировании толщины исходного образца формиата никеля.

Показано, что понятия классической макроскопической теории теплового воспламенения применимы к макроскопическим объектам, состоящим из наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013).

## Литература

1. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах. Российские нанотехнологии. 2010. № 9-10. С. 27-39.
2. Имховик Н.А., Селиванов В.В., Симонов А.К., Сергеева А.И., Яшин В.Б. Об исследованиях по разработке за рубежом новых высокоплотных реактивных материалов («High-Density Reactive Materials») и их применению в боеприпасах повышенного могущества действия. Вооружение и экономика. 2014. № 1 (26). С. 53-63.
3. Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина. Ультрадисперсные системы. Хранение и транспортировка ультрадисперсных материалов. – М.: МИСиС, 2005. – 30 с.
4. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / Под ред. А.А. Громова. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
5. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М., Академиздат. 2007. 169 с.
6. J. G. Dean, Ind. Eng. Chem. Soc., 1952, 44, 985.
7. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov. Combustion and passivation of nickel nanoparticles. Mendeleev Communications. Volume 27, Issue 6, November-December 2017, Pages 631-633.
8. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В., Заблоцкий А.А. Синтез нанопорошков на основе вольфрама. Физика и химия обработки материалов. 2005, № 6, с. 81-82.

9. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov. Passivation of iron nanoparticles at subzero temperatures. *Mendeleev Commun.*, 2017, 27, 482–484.
10. 4. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М. Наука, 1984, 374с. Ya.B. Zel'dovich, *Izbrannyye Trudy, Himicheskaya fizika i gidrodinamika* (Selected works, Chemical Physics and Hydrodynamics), ed.Yu.A.Chariton, Moscow:; "Nauka", 1984, (in Russian).
11. Semenov, N.N.: On Some Problems of Chemical Kinetics and Reaction Ability. Ed.Academy of Sciences USSR, Moscow (1958) (in Russian)
12. B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 P.
13. T.M. Gorrie, P.W. Kopf, and S. Toby, The kinetics of the reaction of some pyrophoric metals with oxygen, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71 (12), 3842.
14. С. М. Репинский. Введение в химическую физику поверхности твердых тел./ СО, Новосибирск, Наука, 1993,222с
15. S.M. Repinski, *Vvedenie v himicheskuyu fiziku poverhnosti tvyordych tel* (Introduction into chemical physics of the surface of solids), Novosibirsk; "Nauka", Sibir publishing company, 1993 (in Russian).
16. S. Rodriguez-Llamazares, J. Merchan, I. Olmedo, H.P. Marambio, J.P. Munoz, P. (?)
17. Jara, J.C. Sturm, B. Chornik, O. Pena, N. Yutronic, M.J. Kogan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, 8, 3820.
18. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov, *Mendeleev Comm.*, 2017, 27, (in press)
19. P.K. Khanna, P.V. More, J.P. Jawalkar, B.G. Bharate, *Mater. Lett.*, 2009, 63 1384–1386.