

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

НГУЕН Тиен Хиен

**ПОЛУЧЕНИЕ Fe-Co-Ni НАНОПОРОШКОВ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ
С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Конюхов Юрий Владимирович

Москва – 2021

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

- БЭТ – теория адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера
- ГПУ – гексагональная плотная упаковка (решетка, структура)
- ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка, структура)
- ДСН – додецилсульфат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$
- ИПС – искровое плазменное спекание
- МП – микронный(е) порошок(ки)
- МЧ – микронная(ые) частица(ы)
- НМ – наноматериал(ы)
- НП – нанопорошок(ки)
- НЧ – наночастица(ы)
- ОКР – область когерентного рассеяния
- ОЦК – объемноцентрированная кубическая (решетка, структура)
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
- ТГ – термогравиметрический / термогравиметрия
- T_B – температура восстановления
- УАП – установка активации процессов
- ХП-С – холодное прессование с последующим спеканием
- ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия
- ЭДТА- Na_2 – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$
- Fe-Co-Ni, 3Fe-Co-Ni, 5Fe-Co-Ni – нанокompозиции на основе Fe, Co, Ni с разными содержаниями железа (по мольному соотношению) в порядке очереди 1, 3, 5, соответственно
- M_S , H_C , M_R – магнитные величины: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность соответственно
- $S_{уд}$ – удельная поверхность

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы	12
1.1. Методы получения наноматериалов.....	12
1.1.1. Механические методы.....	12
1.1.2. Физические методы	14
1.1.3. Химические методы.....	16
1.1.4. Основные области применения наноматериалов на основе Fe, Co и Ni	19
1.2. Формирование наноструктур в присутствии поверхностно-активных веществ.....	22
1.2.1. Характеристика поверхностно-активных веществ.....	22
1.2.2. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства наночастиц.....	23
1.3. Методы механоактивации и гомогенизации полидисперсных порошковых систем	25
1.4. Фазовая диаграмма состояния системы Fe-Co-Ni.....	27
1.5. Магнитные свойства наноразмерных материалов	30
1.5.1. Особенности магнитных свойств наноразмерных материалов.....	30
1.5.2. Основные методы химического синтеза наноразмерных магнитных материалов	33
1.5.3. Применение наноразмерных магнитных материалов	35
1.6. Спекание порошковых материалов	36
1.6.1. Классификация методов спекания	36
1.6.2. Механизм спекания порошков	37
1.6.3. Использование нанопорошков в качестве активаторов процесса спекания.....	39
1.6.4. Искровое плазменное спекание.....	40
1.7. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования	41
ГЛАВА 2. Исходные материалы и методы исследования	42
2.1. Исходные материалы и методики подготовки образцов	42
2.1.1. Получение нанопорошков Fe, Co, Ni и наноконпозиций на их основе химико-металлургическим методом	42
2.1.2. Оборудование для обработки порошковых материалов.....	45
2.1.2.1. Магнитная мельница.....	45
2.1.2.2. Турбулентный смеситель	46
2.1.3. Методы спекания	47
2.1.3.1. Метод искрового плазменного спекания	47
2.1.3.2. Метод холодного прессования – спекания.....	48

2.1.4. Приготовление материалов для спекания	48
2.2. Методы исследования	50
2.2.1. Термогравиметрические исследования	50
2.2.2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ	50
2.2.3. Измерение удельной поверхности	51
2.2.4. Исследование магнитных свойств материалов	52
2.2.5. Микроскопические исследования	52
2.2.5.1. Сканирующий электронный микроскоп	52
2.2.5.2. Просвечивающий электронный микроскоп	53
2.2.5.3. Метод энергодисперсионной спектроскопии.....	53
2.2.5.4. Оптический микроскоп	54
2.2.6. Исследование механических свойств материалов.....	54
2.2.6.1. Измерение плотности материалов.....	54
2.2.6.2. Измерение твердости материалов	55
2.2.6.3. Измерение прочности при изгибе.....	56
ГЛАВА 3. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и магнитные свойства нанопорошков Fe, Co и Ni.....	58
3.1. Изучение фазового и элементного составов нанопорошков Fe, Co и Ni.....	60
3.2. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию нанопорошков Fe, Co и Ni.....	62
3.3. Закономерности влияния дисперсности нанопорошков Fe, Co и Ni на их магнитные свойства.....	67
3.4. Вывод по главе 3.....	70
ГЛАВА 4. Исследование процессов, протекающих в ходе металлизации Fe-Co-Ni наноконпозиций, фазового состава и магнитных свойств образующихся соединений	72
4.1. Фазообразование Fe-Co-Ni наноконпозиций в ходе металлизации в токе водорода.....	74
4.2. Результаты исследования состава Fe-Co-Ni наноконпозиций методом энергодисперсионной спектроскопии	78
4.3. Рентгеноструктурный анализ Fe-Co-Ni наноконпозиций.....	79
4.4. Дисперсность и морфологические характеристики Fe-Co-Ni наноконпозиций.....	81
4.5. Влияние состава и температуры восстановления на магнитные свойства Fe-Co-Ni наноконпозиций	85
4.6. Вывод по главе 4.....	88
ГЛАВА 5. Применение нанопорошков Fe, Co и Ni в качестве модификаторов улучшения механических свойств изделий, полученных методом порошковой металлургии	90

5.1. Применение магнитной мельницы для введения наночастиц в порошковую шихту	91
5.2. Исследование влияния добавок нанопорошков Fe, Co и Ni на микроструктуру спеченных изделий	92
5.3. Исследование влияния добавок нанопорошков Fe, Co и Ni на плотность спеченных изделий	94
5.4. Механические свойства наномодифицированных спеченных изделий на основе кобальта и железа	96
5.5. Вывод по главе 5	100
ВЫВОДЫ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	118

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений, играющих решающую роль для развития всех отраслей промышленности, является создание новых функциональных и конструкционных материалов с новыми улучшенными свойствами. Во время нашей жизни – XXI века – отмечается начало четвертой промышленной революции, 4 основными центрами которой являются искусственный интеллект (AI), интернет высокой скорости, большие данные (Big Data) и нанотехнология (в частности, создание наноматериалов). Вклад нанотехнологии в мировую экономику постоянно увеличивается. По статистике в настоящее время мировой рынок наноматериалов и других продуктов и услуг в сфере нанотехнологии составляет примерно 6000 млрд. долларов США [1].

Наноматериалы интересны с научной точки зрения, потому что они обладают значительно меньшими размерами частиц по сравнению с массивными материалами. Это приводит к увеличению доли поверхностных атомов в наночастицах и соответствующим изменениям кристаллической структуры, концентрации внутренних дефектов, появлению квантово-размерных эффектов и т. д. Ожидается, что это будет сопровождаться значительным изменением свойств наноматериалов. Например, электрических, магнитных, теплофизических, механических и других, благодаря чему они нашли широкое применение в различных областях науки, техники и прочей деятельности человека, для повышения качества и продолжительности использования материалов. В частности, благодаря своим уникальным свойствам нанопорошки на основе Fe, Co и Ni находят применение в разных отраслях промышленности, таких как энергетика, металлургия, электроника, машиностроение, ядерные исследования, медицина, аддитивные технологии, сельское хозяйство и т. д. [2]. Особое место занимает сфера применения НП на основе Fe, Co и Ni для создания магнитных материалов нового поколения и в качестве добавок-модификаторов для повышения качества спеченных изделий [3]. Показано, что введение наноразмерных компонентов в небольшом количестве в разные материалы может привести к получению у них набора повышенных механических свойств и ряда особенностей в важных физико-химических свойствах, таких как электрические и магнитные [4].

Следует отметить, что механические и физико-химические свойства модифицированных материалов в основном зависят не только от природы и количества добавок-модификаторов, но и от их чистоты, стабильности, размерных и морфологических характеристик. Очевидно, что механические и магнитные свойства материалов на основе триады Fe, Co и Ni, как правило, сильно зависят от их химического состава и структуры, следовательно, от технологий получения. До сих пор достаточно подробно известны процессы получения, а также

характеристики массивных сплавов, композитов на основе металлов Fe, Co и Ni, однако их свойства, в частности магнитные, в наноразмерном состоянии еще мало изучены [5].

В настоящее время при получении НМ необходимо учитывать различные вопросы, например, их размеры, морфологию частиц, уровень чистоты, однородности, стабильность структуры, химический состав и способы производства. Существует довольно большое количество методов, позволяющих получать НП металлов и композитов на основе Fe, Co и Ni [6-8], среди которых следует выделить химико-металлургический способ, заключающийся в химическом осаждении гидроксидов из растворов солей щелочью при постоянных рН и температуре, последующей отмывке, сушке осадков и их термическом разложении или металлизации в газовых атмосферах. Несмотря на многостадийность процесса, метод технологически прост, экономичен и позволяет использовать отходы производства в качестве исходных материалов. Кроме того, метод также позволяет управлять свойствами продуктов в ходе синтеза. Варьируя параметры проведения процессов осаждения и восстановления, можно получать продукты с заданными свойствами [9]. Полученные химико-металлургическим методом НП характеризуются узким распределением частиц по размерам и низким содержанием кислорода, который окисляет поверхность частиц порошка на стадии пассивации. Данный метод позволяет получать как одно-, так и многокомпонентные нанодисперсные системы различных металлов [10].

В связи с вышеизложенным, регулирование условий синтеза Fe-Co-Ni нанопорошков химико-металлургическим методом для управления их свойствами в зависимости от цели и задачи применения, например, в качестве добавок-модификаторов для варьирования магнитных и механических показателей различных материалов представляет собой весьма актуальную и важную задачу, как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель работы

Разработка способов получения НП Fe, Co, Ni и Fe-Co-Ni нанокomпозиций с регулируемой дисперсностью химико-металлургическим методом, исследование их магнитных структурных и механических свойств.

Задачи исследования

- Изучение влияния добавок поверхностно-активных веществ додецилсульфата натрия – ДСН и динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты – ЭДТА- Na_2 при осаждении кислородсодержащих прекурсоров на дисперсность и морфологию восстановленных НП Fe, Co и Ni.

- Получение набора НП Fe, Co и Ni с различным размером частиц.

- Исследования зависимости магнитных свойств металлических НП Fe, Co и Ni от их дисперсности.

- Изучение процессов металлизации гидроксидных нанодисперсных Fe-Co-Ni композиций с различным содержанием Fe.

- Исследование влияния температуры восстановления и содержания Fe на состав, структуру и магнитные свойства Fe-Co-Ni нанокomпозиций.

- Анализ влияния добавок НП Fe, Co и Ni на механические свойства спеченных изделий, получаемых методами ИПС и ХП-С.

Научная новизна работы

- Предложен подход для управления дисперсностью НП Fe, Co и Ni путем добавок ДСН и ЭДТА- Na_2 на стадии осаждения соответствующих гидроксидов, позволяющий проводить процесс восстановления НП, зафиксировав оптимальный температурно-временной режим.

- Установлены зависимости коэрцитивной силы H_C от размеров частиц НП Fe, Co и Ni, полученных химико-металлургическим методом при одном и том же температурно-временном режиме процесса металлизации.

- Показано, что образующиеся в виде промежуточных продуктов шпинельные фазы снижают температуру восстановления кислородсодержащих Fe-Co-Ni нанокomпозиций.

- Выявлены закономерности изменения магнитных свойств Fe-Co-Ni нанокomпозиций в зависимости от состава и температуры восстановления.

- Определены параметры процессов спекания и измерены механические свойства полученных материалов для образцов микронных порошков Fe и Co, модифицированных НП Fe, Co и Ni при использовании ИПС и ХП-С.

- Показано, что увеличение относительной плотности спеченных изделий при модифицировании микронных порошков Co и Fe нанопорошками Co и Fe выше при использовании метода ХП-С, чем при ИПС.

Практическая значимость работы

- Определены условия синтеза НП Fe, Co и Ni, позволяющие регулировать их дисперсность на стадии осаждения прекурсоров.

- Определен диапазон изменения магнитных свойств НП Fe, Co и Ni при изменении размера частиц, что необходимо для получения материалов с заданными магнитными характеристиками.

- Определены условия получения и составы Fe-Co-Ni нанокomпозиций, имеющих широкий потенциал применения в качестве наполнителей для магнитных резин, защиты ценных бумаг от подделок, а также в устройствах, использующих принцип магнитного сцепления.

- Определены составы, режимы и способы обработки модифицированных нанопорошками Fe, Co и Ni микронных порошков с целью улучшения механических и прочностных характеристик спеченных изделий на их основе.

- Установлена глубина растворения углерода в кобальтовых образцах в ходе ИПС.

Основные положения, выносимые на защиту

- Показана возможность направленного изменения размерных и магнитных свойств НП Fe, Co и Ni путем введения ПАВ на стадии осаждения гидроксидов без изменения температурно-временных режимов процесса металлизации.

- Показаны образование шпинельных фаз в процессе металлизации гидроксидных Fe-Co-Ni прекурсоров и их роль в снижении температуры металлизации нанокomпозиций.

- Обосновано введение НП при получении спеченных изделий, обеспечивающее повышение плотности и улучшение механических характеристик при модификации микронных порошков Fe и Co соответствующими нанопорошками, полученными химико-металлургическим методом при введении их в количестве 0,5 масс. %.

- Установлено влияние состава и температуры восстановления на параметры кристаллической решетки и магнитные свойства нанодисперсных систем Fe-Co-Ni.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на конференциях:

- 22-я Международная конференция по постоянным магнитам, Суздаль, Россия, 2019.
- 27-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020», МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 2020.
- 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2020.
- 10-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, 2021.
- Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», БГТУ, Минск, Беларусь, 2020.
- 2-я Научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии», ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия, 2020.
- 9-я Межвузовская конференция-конкурс имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», Санкт-Петербург, Россия, 2020.
- Международная научно-практическая конференция молодых исследователей имени Д.И. Менделеева, ТИУ, Тюмень, Россия, 2021.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в данной работе результатов подтверждается применением аттестованного комплекса прецизионного оборудования, большим объемом экспериментов и корреляцией полученных результатов с работами других авторов.

Личный вклад автора

Автор лично выполнил анализ литературных данных по теме диссертационной работы, провел экспериментальные исследования, обработку, обобщение результатов, участвовал в научных конференциях и в написании научных статей. Автор сформулировал основные

положения и выводы работы. Обсуждение и интерпретация результатов исследования проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных материалов.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору Рыжонкову Дмитрию Ивановичу, профессору Левиной Вере Васильевне, а также всем сотрудникам кафедры ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС» за помощь в подготовке работы и ценные замечания.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликованы 14 печатных работ, в том числе 6 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК / Scopus / WoS, и 8 тезисов докладов в сборниках научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация содержит перечень сокращений, введение, 5 глав, выводы и список литературы. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 11 таблиц, 20 формул и 2 приложения. Список литературы включает 186 наименований.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы

1.1. Методы получения наноматериалов

1.1.1. Механические методы

Методы получения НМ, которые относят к механическим, связаны с импульсным и локальным механическим воздействием на порошки во время их измельчения. Вследствие больших деформационных нагрузок в сравнительно небольшом объеме измельчаемых порошков возникают локальные повышения температуры, образуются различного рода дефекты, полосы сдвига и деформации, внутренние напряжения или трещины в образце. Это приводит как к процессам изменения размеров (измельчения) вещества, так и к ускорению массопереноса компонентов и их перемешивания. Также может активизироваться химическое взаимодействие твердых прекурсоров [11].

Существуют различные мельницы: планетарные, шаровые, барабанно-шаровые, вибрационные, вихревые, гироскопические, струйные. Также измельчение могут проводить в мельницах, которые представляют собой высокоэнергетические измельчительные аппараты с барабаном (неподвижным корпусом) и мешалками, которые передают движение измельчительным телам в барабане. Такими устройствами являются аттриторы или симолойеры. В первых расположено барабана – вертикальное, во вторых – горизонтальное.

Измельчение материала в мельницах с размалывающими телами происходит не за счет ударов, а за счет механизма истирания. Емкость барабанов в установках этих типов может достигать от 400 до 600 дм³. Механосинтез – еще одна разновидность метода механического помола, в процессе которого происходит взаимодействие компонентов, которое приводит к получению материала с другим составом. Так можно получать НП легированных сплавов, интерметаллидов и дисперсноупрочненных композитов с диаметрами НЧ в области 5–15 нм [12]. При этом диаметр получаемых частиц будет зависеть от температуры плавления измельчаемых материалов и времени обработки, которое может достигать от нескольких часов до нескольких десятков часов. Более измельченные частицы можно получать при использовании компонентов с большей температурой плавления и увеличении времени помола.

Особенно дисперсные частицы получают при криопомоле металлических порошков. В этом случае средой помола является жидкий азот или аргон, а понижение температуры приводит к увеличению хрупкости металлов. Поверхность НП, полученных при криопомоле в жидком азоте, покрыта тонкой оксидно-нитридной пленкой, что приводит к их повышенной

стойкости к спеканию и сохранению размера частиц при увеличении температур вплоть до значений 900–950 °С [13].

Наночастицы имеют разную морфологию после механического измельчения: от равноосной до чешуйчатой (пластинчатой). В работах [14, 15] было показано, что порошки, измельченные в среде гептана, обладают размерами вплоть до 7 мкм и полидисперсной (с широким распределением по размерам) чешуйчатой формой: диаметр от 0,4 до 3 мкм (при среднем значении в 1 мкм), и высотой 70–200 нм (среднее значение – 130 нм). Исследование микроструктуры поверхности частиц после измельчения показало, что каждая чешуйка содержала несколько зерен, которые также обладали различной формой и размерами. Большинство зерен имело вытянутую форму с длиной в диапазоне от 100 до 500 нм и шириной 20–100 нм.

В работе [16] механическим измельчением в планетарных мельницах была получена смесь НП CuO и NiO, которая в дальнейшем была восстановлена в потоке смеси газов водорода (5 об. %) и азота в интервале температур от комнатной до 450 °С. После восстановления образцы еще раз подвергли измельчению в ступке. На микрофотографиях, полученных с помощью СЭМ, можно видеть агломераты частиц неправильной формы с резкими границами. Размер агломератов колеблется в пределах от 100 до 500 нм, с размером частиц около 20 нм.

Методы измельчения также можно использовать при получении нанокompозитов. При длительной интенсивной механической обработке у порошков металлов происходит гомогенизация на атомарном уровне. То есть происходит формирование кристаллических структур, похожих на сплавы и твердые растворы. Например, в одной из работ было показано, что в системе Cu-Ni атомы меди проникали в решетку никеля со скоростью, превышающей скорость диффузии (даже при большой плотности дислокаций) на несколько порядков [17]. Таким образом, кратковременная механическая обработка может способствовать образованию сплавов на основе порошков даже при комнатной температуре.

Механосинтезом в вибрационной мельнице можно получить сплавы Fe-Ni с размером частиц от 5 до 15 нм. При измельчении в шаровой мельнице в этой системе достигаются размеры 10–20 нм. В системах на основе Ni-Al, Fe-Al, а также Cu-Al было установлено образование интерметаллидов [12].

В работе [18] механосинтезом был получен сплав Ni-Ti, частицы которого имели размер 20–30 нм и содержали различные фазы: TiNi, Ti₂Ni, TiNi₃. После 40 ч интенсивного помола этих частиц был получен продукт в виде глобул, состоящих из наноразмерных зерен (50–200 нм).

Преимуществами данного метода являются простота технологии, универсальность, возможность получения порошков сплавов. Однако механические методы редко используются,

так как являются энергозатратными, сложно добиться одинакового размера порошков, а также получить чистый материал (при измельчении происходит загрязнение размольными телами).

1.1.2. Физические методы

В основе физических методов получения НЧ лежат физические превращения, такие как испарение, конденсация, возгонка и т. д.

При синтезе наночастиц могут использоваться различные методы, приводящие к испарению металла. Используя методы испарения, можно влиять на физико-химические свойства как металлических порошков, так и тонких пленок, нанесенных на подложку, а также наночастиц в газовой фазе перед их осаждением. Испарение может происходить за счет нагрева материала, его обработки высокотемпературной плазмой, электрической дугой и т. д. [19].

При использовании традиционного метода нагрева материала определенное его количество помещается в вольфрамовую лодочку и нагревается до температуры его испарения. Процесс при этом проводят в инертной атмосфере, например, в токе аргона или гелия. При взаимодействии паров металла с молекулами инертного газа пары металла теряют свою энергию, образуют кластеры и конденсируются на подложке. Путем изменения параметров процесса, например, скорости испарения, температуры подложки, состава газа или общего давления процесса, возможен контроль размеров получаемых частиц в диапазоне от 5 до 100 нм. Однако для дальнейшей работы с такими мелкодисперсными частицами после синтеза их подвергают пассивации, в процессе которой формируется тонкая оксидная пленка, предотвращающая дальнейшее окисление образца кислородом воздуха. Обычно пассивацию проводят в техническом инертном газе, в котором присутствует небольшое количество кислорода.

Также в качестве подложки для конденсации можно использовать криогенную матрицу, которой обычно выступает среда жидкого инертного газа. Таким способом можно получать гомогенные по составу и структуре наночастицы. Этим методом были получены металлические наночастицы составов Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Pt и др. размерами порядка 30 нм. На примере системы Fe-Cr было показано, что при атомном содержании железа в 52,3 ат. % в НЧ преобладающей фазой является метастабильная тетрагональная σ -фаза, которая наблюдается на фазовой диаграмме Fe-Cr в интервалах температур от 440 до 830 °C [19].

В другой работе [20] в системе Fe-Co были получены НЧ методом испарения-конденсации. Морфология наночастиц после пассивации была изучена с помощью ПЭМ. Микрофотографии показали, что НЧ обладали сферической формой. Фазовый контраст на микрофотографиях показал, что полученные НЧ состоят из металлического ядра и оксидной

оболочки. Толщина последней составляла 3–4 нм. При этом для уменьшения магнитостатической энергии НЧ агломерировали, формируя длинные запутанные нити. Той же структурой типа «ядро-оболочка» обладают и НЧ сплава Fe-Ni, полученные этим же методом [21]. Также наблюдалась тенденция образования агрегатов и цепочек с размерами 5–14 нм для Fe и 10–70 нм для Fe-Ni.

Еще одним хорошо разработанным как теоретически, так и практически, методом получения наночастиц является метод распыления металлов, в котором путем термического и лазерного испарения можно синтезировать достаточно большие объемы нанопорошков (порядка грамма). Также этот способ позволяет диспергировать металлы, сплавы и оксиды. Однако метод отличается также достаточно высокой итоговой стоимостью получаемых материалов.

Другим вариантом метода, основанного на использовании процессов испарения и конденсации, является электрический взрыв проводников в атмосфере аргона или гелия при давлении 0,1–60 МПа. Образцы в виде тонких проволок 0,1–1 мм мгновенно разогреваются и испаряются, так как через них протекает ток высокой плотности (10^4 – 10^6 А/мм²) с продолжительностью импульса 10^{-5} – 10^{-7} с. Соответственно частицы формируются в свободном полете. Конденсат осаждается на стенках камеры в виде мелкодисперсного порошка. Этим методом были получены сферические порошки на основе Fe, W, Mo и Co, которые обладают размерами от 40 до 100 нм. В одной из работ [22] методом электрического взрыва были получены НЧ системы Cu-Ni-P сферической формы со средним размером ~ 59 нм.

Этот метод отличается высокой производительностью, одностадийностью, а также возможностью диспергирования образца без примесей от контакта с оборудованием. Однако у него есть и отрицательные стороны: сложность, трудность контроля состава, необходимость использовать материалы с точно определенным составом, а также широкое распределение получаемых частиц по размерам и большая доля оксидов на поверхности.

Еще одним важным методом получения НЧ является метод низкотемпературной плазмы, в котором сочетание высоких температур парогазовой металлосодержащей смеси и большой скорости ее охлаждения способствует формированию металлических частиц в виде аэрозолей.

Как правило, в плазме температуры ионов и электронов различаются. При этом степень ионизации (отношение заряженных частиц к суммарной концентрации всех частиц) составляет 10^{-6} – 10^{-1} . Низкотемпературная плазма характеризуется температурами 3000–10000 К, и средняя энергия электронов и ионов в ней значительно меньше эффективной энергии ионизации частиц плазмообразующего газа. В этих условиях значительно возрастают скорости химических реакций. Характерные времена плазмохимических процессов, которые составляют 0,1–10 мс, позволяют делать плазменные аппараты миниатюрными.

Конструкционно такие установки включают в себя устройство, генерирующее плазму, реакционный объем и устройство для закалки продуктов реакции. Наиболее простым с точки зрения оборудования способом получения наноматериалов является использование электрической дуги в атмосфере инертного газа или с примесью водорода. В качестве анода выступает парообразующий материал в чистом виде (например, металл) или смешанный с графитом. При контакте электрической дуги с анодом образуется пар, температура которого может подниматься до 7000 К. За электрической дугой температура резко падает с зависимостью от расстояния порядка 10^4 К/мм, что приводит к достаточно высоким степеням пересыщения металлического пара и, соответственно, его конденсации. Резкое падение температуры также приводит к закалке сформированных наночастиц с высокими скоростями (порядка 10^5 – 10^6 К/с). Этим методом были получены НЧ Ni, Fe, Al, W, Mo и Li с формой, близкой к сферической, со средним диаметром, лежащим в диапазоне 5–100 нм. В работе [23] НЧ никеля были получены с использованием низкотемпературной плазмы в атмосфере инертного газа. Наночастицы были сферическими, обладали узким распределением частиц по размерам (20–70 нм), а также высокой чистотой. Также этим методом в работе [24] были получены НЧ Cu. Они тоже обладали узким распределением частиц по размеру (20–100 нм), не образовывали агломератов и имели преимущественно сферическую форму со средним диаметром ~ 67 нм. Было показано, что НЧ обладают той же ГЦК кристаллической структурой, что и массивные частицы (ГЦК).

Основными недостатками метода являются его периодичность и небольшой ресурс работы из-за расходования материала анода.

1.1.3. Химические методы

К химическим методам относят основанные на различных процессах: осаждения и соосаждения, электроосаждения, термического разложения или пиролиза, а также на химических реакциях: восстановления, гидролиза или газофазных [13]. Считается, что надежность материала и его основные функциональные свойства больше зависят от его химических свойств, чем от физических. Известно, что химический состав компонентов может меняться в ходе химических реакций. Это надо учитывать при получении наноматериалов химическими методами.

Обычно химические методы получения наноматериалов проходят в несколько стадий, каждая из которых может включать различные реакции и процессы.

Рассмотрим процессы осаждения. Первым этапом получения наноматериалов этим методом является химическое осаждение соответствующих гидроксидов из растворов их солей.

Процесс можно описать следующей реакцией:



где: (A) – анионы: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ; (K) – катионы: Na^+ , NH_4^+ , K^+ ; x, y – коэффициенты.

При изменении режима осаждения (например, pH раствора и его температуры) возможно получение таких условий, при которых будут иметь место высокие скорости кристаллизации, и, соответственно, образование гидроксидов высокой дисперсности. Порошки при этом получают различной формы: от сферической до игольчатой или даже в виде чешуек с размером до 150 нм [17].

Для получения нанопорошков из более чем одного компонента, используют метод соосаждения [13]. Единственным отличием в данном случае является одновременная подача в реакционный объем двух (или более) растворов. Путем подбора режима осаждения (например, скорости подачи растворов разных солей) можно получать гидроксиды нужного состава.

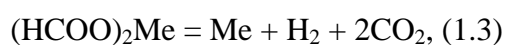
Также существует метод твердофазного взаимодействия, в котором смесь из соответствующих солей в растворе щелочи нагревается сначала до температуры, при которой образуются оксиды, а затем до температуры их восстановления. Таким способом получали нанопорошки с размером частиц порядка 10–100 нм [13].

Нанопорошки также можно получать в результате термической диссоциации или процессов пиролиза органических соединений металлов (формиатов, карбонатов, оксалатов, ацетатов и т. д.). Обычно температурный интервал диссоциации лежит в области 200–400 °С. Реакцию пиролиза формиатов можно записать как:



Реакция восстановления оксидов металлов при помощи газов CO и H₂, которые выделяются при пиролизе, является вторичной. По этой схеме, например, происходит пиролиз формиатов цинка и меди.

Получение Fe, Co, Ni, Zn, Ca методом пиролиза можно записать как:



По мере накопления продуктов реакции могут также развиваться вторичные процессы окисления. При пиролизе формиатов Cu и Ni основным продуктом реакции является металл, а

при пиролизе формиатов Mn и Fe – их оксиды. Пиролиз формиата Co является промежуточным, так как образуется 50–60 ат. % CoO и 40–50 ат. % Co [25].

Пиролизом карбониллов получают нанопорошки металлов Ni, Mo, Fe, W и Cr. Если на нагретой подложке при разложении будет находиться смесь различных карбониллов, то могут быть синтезированы полиметаллические пленки. Разложением формиатов металлов можно получать их оксиды или же наноразмерные частицы. Например, этим способом получали нанопорошки Fe, Co, Ni, Ca, Zr, Mn и их оксиды, в том числе оксидные смеси.

Наночастицы α -Fe были синтезированы при помощи лазерно-индуцированного разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ с использованием CO_2 . Полученные частицы были сферическими, имели размеры в диапазоне 13–24 нм и различную степень агрегации [26].

Положительными сторонами метода являются высокая производительность и экономичность, к недостаткам относятся содержание большого количества оксидов в нанопорошках и пирофорность получаемого продукта.

Химико-металлургический метод получения НЧ заключается в химическом осаждении кислородсодержащих частиц и их последующем восстановлении. Одна из разновидностей химико-металлургического метода – золь-гель метод, который заключается в образовании в водных растворах нерастворимых металлических соединений в виде гелей. Следующим этапом после получения в растворе нанодисперсных гидроксидов или оксидов и их последующей сушкой является их восстановление или термическое разложение. Также следует отметить, что во время синтеза возможно использование различных модификаторов, которые будут приводить к изменению свойств полученных гидроксидов, например, распределению их по размерам.

В зависимости от прекурсора, в качестве восстановителей могут использовать как твердые восстановители, так и газообразные (H_2 , CO_2). Исходными материалами могут быть как руды после специальной обработки, так и оксиды и другие соединения металлов.

Природа и свойства как исходного материала, так и восстановителя, а также режим восстановления (температура и длительность) определяют размер и форму получаемого порошка. Также следует отметить, что процесс восстановления лучше проводить на порошках с очень малым количеством примесей, так как они будут определять состав конечного нанопорошка.

Для получения НП Fe, Co, Ni, W и других металлов их оксиды восстанавливают водородом. Процесс можно записать как:



В работе [16] методом восстановления были получены наночастицы системы Ni-Cu. СЭМ микрофотографии пассивированных образцов показали, что они представляют собой агломераты, состоящие из дисперсных частиц с неправильной формой. При этом их размеры лежали в диапазоне 15–22 нм.

В основе этого металлотермического способа получения лежит восстановление солей металлов в безводных средах согласно реакции:



Этим методом можно получать следующие металлы: Pt, Ag, Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Mo. Следует отметить, что получаемые этим методом порошки являются достаточно монодисперсными (то есть обладают узким распределением частиц по размерам). Например, этим методом можно получать наночастицы Ag, Pt со средним размером 10 нм, в случае Fe, Cu средний размер увеличивается до 30 нм [12]. Однако получаемые порошки пирофорны, то есть склонны к воспламенению на воздухе, поэтому необходимы дополнительные меры их защиты.

Углерод, различные металлы или их гидриды обычно выступают в качестве твердых восстановителей, при использовании которых можно получать частицы со средним размером в диапазоне 10–30 нм [13]. Использование гидридов в качестве восстановителей позволяет получать нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb, так как гидриды являются более сильными восстановителями.

Химические методы являются выгодными с экономической точки зрения, позволяют четко контролировать содержание компонентов при получении НП сплавов, а также получать или гомогенный продукт, или же гетерогенную систему. К недостаткам метода можно отнести его многостадийность, а также загрязнение НП частицами восстановителя.

Из всех рассмотренных выше методов, химико-металлургический имеет ряд существенных преимуществ перед другими методами. Его преимуществами являются экономичность, чистота получаемого продукта, высокий выход порошка, а также возможность влияния на свойства НП в процессе получения. Однако в большинстве случаев лимитирующей стадией в химико-металлургическом методе является именно стадия восстановления.

1.1.4. Основные области применения наноматериалов на основе Fe, Co и Ni

Благодаря своим уникальным свойствам НМ на основе Fe, Co и Ni находят применение во многих областях деятельности человека, например, в промышленности, энергетике, электронике, медицине и т. д.

Нанопорошки Fe и Ni широко используются в качестве частиц дисперсной фазы в различных композитах, в качестве присадок к моторным, трансмиссионным и промышленным маслам; пластическим смазкам, технологическим смазкам для обработки давлением и т. п. [12, 17]. В процессе работы технических устройств образуемые из-за трения дефекты заполняются дисперсными частицами, которые способствуют разделению и выравниванию контактирующих при трении поверхностей, а также залечиванию образующихся дефектов [17].

Путем использования НП Fe, Co, Ni и других веществ в качестве активаторов спекания возможна интенсификация процессов спекания промышленных порошков. Это приводит к повышению механических свойств материала, например, твердости и ударной вязкости. Помимо малого количества необходимых частиц, экономический эффект от их добавления также достигается за счет возможности использования традиционных технологий получения твердых сплавов. Например, при добавлении даже до 5 масс. % наночастиц можно снизить температуру спекания на 400–800 °С, и, соответственно, уменьшить время спекания [27].

Нанопорошки могут быть эффективны также при получении полимерных наноструктурированных композитов. Например, можно получать магнитопласты, проводящие смолы и т. д. В одной из работ был получен эластичный электропроводящий полимер, состоящий из слоев никеля и каучука при их массовом соотношении 2:1 [28], который имел низкое электрическое сопротивление проводящих слоев, сохраняющееся даже после многократного процесса сжатия материала.

Нанопорошки таких металлов, как Al, Cu и Fe, также позволяют контролировать горючесть полимеров. В одной из работ было показано, что при концентрациях около 0,005 масс. % наночастицы ускоряют процесс термоокисления, а уже при содержании наночастиц 1 масс. % термоокисление замедляется [28], то есть механизм разложения полимеров определяется содержанием нанопорошков.

В других работах были разработаны методики формирования мелкодисперсных покрытий из наночастиц данной группы на поверхности различных металлических, неметаллических и композиционных изделий. Получаемые покрытия характеризуются однородностью по толщине, высокой плотностью и коррозионной стойкостью и могут сохраняться на деталях сложной формы [11]. Также были разработаны покрытия, которые состояли из матрицы Co или Ni и мелкодисперсных алмазных включений. Такие композиционные покрытия характеризуются не только большей плотностью, значительным увеличением адгезии и когезии, высокими антифрикционными свойствами и рассеивающей способностью, но и повышенными механическими характеристиками: микротвердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью [11].

В настоящее время на рынке наиболее распространены такие наноматериалы, как НП металлов, сплавов, оксидов (Fe, Co, Ni и др.), НП ряда карбидов, углеродные нановолокна, фуллереновые материалы [29].

Со применяется для легирования различных сплавов, улучшения механических и магнитных свойств, повышения жаропрочности и жаростойкости сплавов [30]. Также большой практический интерес представляют изотопы Со, которые применяются в медицине, аналитической химии, при изучении процессов осаждения и экстракции различных соединений кобальта и др. Широкое применение Со и его соединения находят в катализе за счет большого количества поверхностных атомов и активных центров. Создание катализаторов нового поколения на основе НЧ Со не требует изменения технологического процесса производства катализатора. НЧ могут быть нанесены из раствора на любые подложки [31]. Со в наноразмерном состоянии обладает сильными магнитными свойствами, которые являются основой всех направлений его прикладного использования. НП Со обладают хорошими магнитными свойствами и являются одними из перспективных материалов не только для создания магнитных жидкостей и компактированных композиционных материалов [32], но и в качестве присадок к моторным маслам [33]. НП Со широко используются в авиации, космонавтике, производстве механического оборудования, в химической и керамической индустриях. Сплавы или легированная сталь на основе Со могут быть использованы для изготовления лопастей газотурбинного двигателя, трубопроводов, реактивного двигателя, ракетного двигателя, деталей ракет, деталей для повышенной нагрузки, деталей, устойчивых к высоким температурам в химической промышленности, и для изготовления металлического материала, используемого для атомной энергетики [27]. В порошковой металлургии НП Со применяются в качестве связующего реагента, который обеспечивает высокую прочность твердым сплавам. Кроме того, они необходимы для создания магнитных сплавов, которые являются важными материалами, используемыми в электронике и мехатронике. Они используются для изготовления оптических, акустических, магнитных и электронных устройств. В химической промышленности данные порошки используются в высоколегированных сплавах, антикоррозионных сплавах, а также при производстве цветного стекла, красителей, эмали и в качестве катализатора [17].

В последние годы перспективным является применение НП Со для устройств магнитной записи, хранения информации, а также магнитного охлаждения. НП Со также могут применять в медицине и биологии в качестве магнитных сенсоров [34]. Сильно выраженные электромагнитные свойства НЧ Со позволяют создавать из них сверхчувствительные антенные системы и радиопоглощающие покрытия. НЧ Со активно применяются в создании вероятностных вычислительных систем. Вычисления в них происходят за счет управления

спином частицы (направлением ее магнитного момента). Кроме того, НЧ Со позволяют строить нейроморфные системы [29].

1.2. Формирование наноструктур в присутствии поверхностно-активных веществ

1.2.1. Характеристика поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества понижают свободную энергию на поверхности раздела фаз в жидкой среде за счет способности адсорбироваться на поверхности раздела фаз.

ПАВ обычно состоят из двух частей с различной молекулярной природой и свойствами. В связи с этим ПАВ одновременно обладают различными свойствами с точки зрения взаимодействия с водой – гидрофобностью и гидрофильностью, поэтому говорят, что ПАВ являются амфифильными. Первая часть ПАВ – полярная группа, вторая – неполярный (слабо полярный) углеводородный фрагмент [35]. ПАВ классифицируют по их полярной части:

- *анионные* ПАВ содержат в молекуле гидрофобную часть (неполярную) и одну или несколько полярных групп. Катион в анионных ПАВ может быть ионом водорода, металла или органическим основанием;

- *катионные* ПАВ диссоциируют в водных растворах с образованием поверхностно-активного катиона с гидрофобной цепью. В роли аниона при этом могут выступать не только галогены, но и анионы серной и фосфорной кислот;

- *амфотерные* ПАВ содержат в молекуле одну или несколько щелочных и кислотных групп, а также гидрофильный радикал, который может как принимать, так и отдавать протоны в зависимости от кислотности раствора (рН). То есть амфотерные ПАВ могут проявлять свойства как катионных, так и анионных ПАВ;

- *неионогенные* ПАВ растворимы как в кислой, так и в щелочной среде, при этом не диссоциируют в воде.

Полярная группа, в качестве которой могут выступать различные радикалы, является носителем дипольного момента и поэтому определяет гидрофильные свойства молекулы. Неполярная группа проявляет сродство к близким по полярности фазам – углеводородам и другим слабо-растворимым или нерастворимым в воде органическим соединениям. Это позволяет ПАВ при адсорбции на поверхностях раздела фаз погружаться гидрофильной (полярной) частью в воду, изолируя гидрофобную (неполярную) часть от воды. Движущей силой этого процесса является снижение свободной энергии межфазной границы [36].

В отдельную группу выделяют также высокомолекулярные или полимерные ПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев. Каждое звено имеет полярные или

неполярные группы [37]. Высокомолекулярные ПАВ по механизму действия и адсорбционной способности принципиально отличаются от традиционных дифильных ПАВ. Для всех высокомолекулярных ПАВ характерна линейная структура их цепи.

По характеру диссоциации полярных групп и высокомолекулярные, и низкомолекулярные ПАВ делятся на: анионные, катионные, неионогенные и амфолитные и относятся к классам согласно их полярной группе. По природе элементарного звена они делятся на: природные полипептиды и полисахариды, синтетические поливинилы или замещенные полиэтилены $[-CH_2CHX-]_m$, $[-CHXCHZ-]_n$, полиоксы, полиимины, полиэфиры, полиамиды с общей формулой $[-(CH_2)_mY-]_n$ [36].

При растворении ПАВ общая энтропия системы уменьшается за счет протекания процесса структурирования молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов. Минимум энергии при этом соответствует концентрации, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Молекулы ПАВ при этом начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты или мицеллы [38]. Мицеллообразование в водных растворах амфифильных молекул имеет место из-за гидрофобных взаимодействий, когда часть молекулы пытается избежать взаимодействия с водой. В результате могут образовываться прямые мицеллы, в которых ядро состоит из плотно упакованных углеводородных цепей, а оболочка – из полярных групп. Прямое мицеллообразование обусловлено изменением энтропии. Ядра обратных мицелл наоборот образованы из полярных групп, а оболочки – из углеводородных цепей. Выигрыш энергии при объединении полярных групп в ядро настолько значителен, что даже при небольших концентрациях ПАВ способен находиться не в виде отдельных молекул, а в виде малых по размеру мицеллярных агрегатов. Для обратных мицелл движущей силой является изменение энтальпии при образовании связей «полярная группа – полярная группа» вместо связей «полярная группа – углеводород» при образовании ядра [38]. Процесс увеличения растворимости углеводов и полярных групп в прямых и обратных водных мицеллярных системах (солюбилизация) является важнейшим свойством мицелл. В растворах ПАВ помимо возникновения самоорганизации молекул в мицеллах появляется и возможность организации кластеров металлов и их оксидов [39].

1.2.2. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства наночастиц

При исследовании процессов получения НЧ было установлено, что различные методы позволяют получать частицы различных размеров и морфологий. Режимы синтеза, используемые среды и ПАВ, которые применяются в ряде методов, существенным образом

вливают на эти параметры, и, как следствие, появляется возможность управления этими параметрами.

В работе [40] НЧ TiO_2 были получены методом химического соосаждения с последующим нагревом раствора TiOSO_4 с добавками различных типов и концентрации ПАВ при использовании мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в качестве осаждающего реагента. Полученный осадок промывали три раза разбавленной серной кислотой с $\text{pH} = 2$, а затем дистиллированной водой до полного вымывания ионов SO_4^{2-} . Далее осадок сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали при $750\text{ }^\circ\text{C}$. Для изучения влияния ПАВ на размер частиц TiO_2 были использованы шесть видов ПАВ. Наилучшая дисперсность наблюдалась при использовании в качестве ПАВ полиэтиленгликоля 1000 (ПЭГ-1000), средний размер полученных частиц составлял 21 нм.

В статье [41] навеску крупнокристаллического ZnO массой $0,81 \cdot 10^{-3}$ кг помещали в 0,03 л дистиллированной воды. Непрерывно перемешивая, в полученную суспензию по каплям добавляли раствор HCl до полного растворения ZnO . Далее в раствор добавляли определенный вид ПАВ и по каплям раствор NaOH до уровня $\text{pH} \sim 12$ для получения студенистого белого осадка. В работе использовали два вида ПАВ: тритон X-100 и ПЭГ-200. Образовавшийся осадок непрерывно перемешивали при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, после чего промывали дистиллированной водой, сушили и измельчали. При использовании тритона X-100 частицы ZnO имели стержнеобразную форму со средним диаметром 30 нм. При использовании ПЭГ-200 образовывались кристаллические агрегаты порошка, форма частиц которого была неправильной, а их средний размер составлял около 9 нм.

В работе [42] для получения нанопорошка $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ в соответствии с его стехиометрической формулой необходимое количество GdO_2 растворяли в азотной кислоте с последующим добавлением $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для получения смешанного водного раствора нитрата. В отношении 1:1,5 к общей доле ионов металлов в раствор была добавлена лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Далее в качестве поверхностно-активного вещества добавлялись различные концентрации поливинилпирролидона (ПВП). Полученный раствор непрерывно перемешивали при $75\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов до образования прозрачного геля. Гель сушили в течение 12 ч при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и в течение 5 ч при $250\text{ }^\circ\text{C}$. Образовавшийся желтый пепел подвергали термообработке в муфельной печи при различных температурах, затем измельчали в ступке. Все полученные порошки имели сферическую форму, в зависимости от концентрации ПВП средний размер варьировался от 15 до 50 нм.

В статье [43] НП гидроксиапатита был синтезирован методом обратной микроэмульсии с использованием нитрата кальция и фосфорной кислоты в качестве исходных веществ в водной фазе. Циклогексан, гексан и изооктан использовались в качестве органических растворителей; диоктилсульфосукцинат натрия и додецил фосфат – в качестве ПАВ для приготовления

эмульсии. Обнаружено, что ПАВ играет значительную роль в регулировании морфологии НЧ. Путем регулирования условий эмульсионной системы получены НЧ разной морфологии: сферические, игольчатые и стержнеобразные. Средний диаметр полученных НЧ составил 20–30 нм.

1.3. Методы механоактивации и гомогенизации полидисперсных порошковых систем

Эффективным путем повышения качества спеченных продуктов является использование различных методов механоактивации и гомогенизации компонентов перед их формованием. После процесса активации возможно формирование пересыщенных твердых растворов между компонентами, которые нерастворимы друг в друге в обычных условиях, а также может иметь место неравновесное состояние межзеренных и межфазных границ. Активирование связано с более эффективным массопереносом из-за изменения его механизма и снижения энергии его активации, а также изменения состояния контактирующих поверхностей частиц порошка и т. д. [44]. Обычно методы механоактивации и гомогенизации порошков требуют высоких энергозатрат и продолжительности обработки.

В настоящее время хорошо изучен способ механоактивации и гомогенизации порошков в различных измельчительных устройствах, в которых имеют место деформация кристаллитов, формирование различных дефектов структуры, локальное повышение температуры и давления, ускорение процессов диффузии и т. д. Эти явления ускоряют физико-химические процессы в обрабатываемых порошках из-за соответствующего повышения их реакционной способности [45]. В работах [46, 47] было показано, что использование механоактивации и гомогенизации порошковых шихт псевдосплавов позволяет проводить их спекание при пониженных на 100–200 °С температурах.

В последнее время также получил распространение метод активации и гомогенизации порошковых материалов с использованием процесса кавитации, который заключается в образовании большого количества мельчайших полостей в среде, при коллапсировании которых образуются ударные микроволны.

Использование ультразвука в качестве источника кавитаций преимущественно за счет высокой эффективности и простоты контролирования режима обработки за счет изменения таких параметров процесса, как амплитуда, частота ультразвуковых волн или давление жидкости. Также ультразвуковая кавитация может приводить к появлению ряда дополнительных эффектов, которые обеспечивают интенсификацию процессов активации и гомогенизации порошков. Однако недостатками этого метода являются низкая

производительность и необходимость использования жидких сред, что делает необходимым проведение дополнительной стадии обработки обработанного материала – сушки с целью удаления остатков раствора с поверхности [48, 49].

Энергия вращающегося электромагнитного поля в аппарате АВС приводит к интенсивному механическому воздействию рабочих тел на обрабатываемые порошки. Также из-за взаимодействия электромагнитного поля с рабочими телами, механического взаимодействия рабочих тел между собой, со стенкой и с обрабатываемыми материалами возникает ряд вторичных физико-химических эффектов, которые тоже оказывают существенное влияние на процесс механоактивации. Такими эффектами могут быть, например, магнитострикция, кавитация, ультразвук и т. п. Поэтому в единице объема рабочей зоны может быть сконцентрирована очень большая энергия, которая воздействует на обрабатываемый материал. Давление может достигать тысяч МПа в местах столкновения ферромагнитных тел. Это делает АВС одним из наиболее перспективных методов механоактивации порошковых смесей, но в литературе практически не рассмотрены его механизмы и эффективность активации.

Ферромагнитные тела могут создавать вихревой слой только при определенной степени заполнения этими телами рабочей зоны камеры. Эта степень называется критическим коэффициентом. За счет ферромагнитных размольных тел любые материалы сильно перемешиваются, интенсивно деформируются и в значительной степени активируются [50-53].

Характер движения ферромагнитных частиц может быть обусловлен как скоростью вращения барабана и напряженностью приложенного магнитного поля, так и вязкостью среды, морфологией частиц, их магнитными свойствами, массой и т. д. Каждая частица совершает поступательное движение с высокой скоростью по направлению вращения магнитного поля и вращательное движение вокруг своей оси с меньшими скоростями. Дисперсные частицы, намагничиваясь, могут формировать цепи, а крупнодисперсные обычно движутся отдельно друг от друга.

Процесс механоактивации обрабатываемых материалов в аппарате АВС можно описать тремя этапами [54, 55]:

На первом этапе происходит высокоэнергетическое механическое воздействие на материал, которое вызывает нарушение его кристаллической решетки – изменения межплоскостных расстояний и углов ориентации.

На следующем этапе в обрабатываемом материале образуется новая поверхность системы, а также появляются и развиваются трещины. Рост полной энергии системы при увеличении поверхности раздела фаз на 1 см^2 можно описать как:

$$\Delta E = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (1.6)$$

где σ – удельная поверхностная энергия, Дж/м²; T – температура, К; $T \frac{d\sigma}{dT}$ – скрытая теплота образования 1 см³ новой поверхности.

На последнем этапе высокая концентрация энергии в поверхностном слое приводит к еще более тонкому измельчению материала и изменяет его термодинамические и химические свойства.

К сожалению, технология механоактивации путем АВС мало используется в порошковой металлургии, например, при модифицировании металлов и сплавов. Есть лишь небольшое количество литературы по этому направлению исследований: в некоторых работах АВС, помимо гомогенизации порошков перед их формованием, используется также для процессов производства смазок для порошковой металлургии, для получения огнеупорных материалов печей, для перемешивания компонентов при получении пенопластов различных марок и т. д. [56, 57].

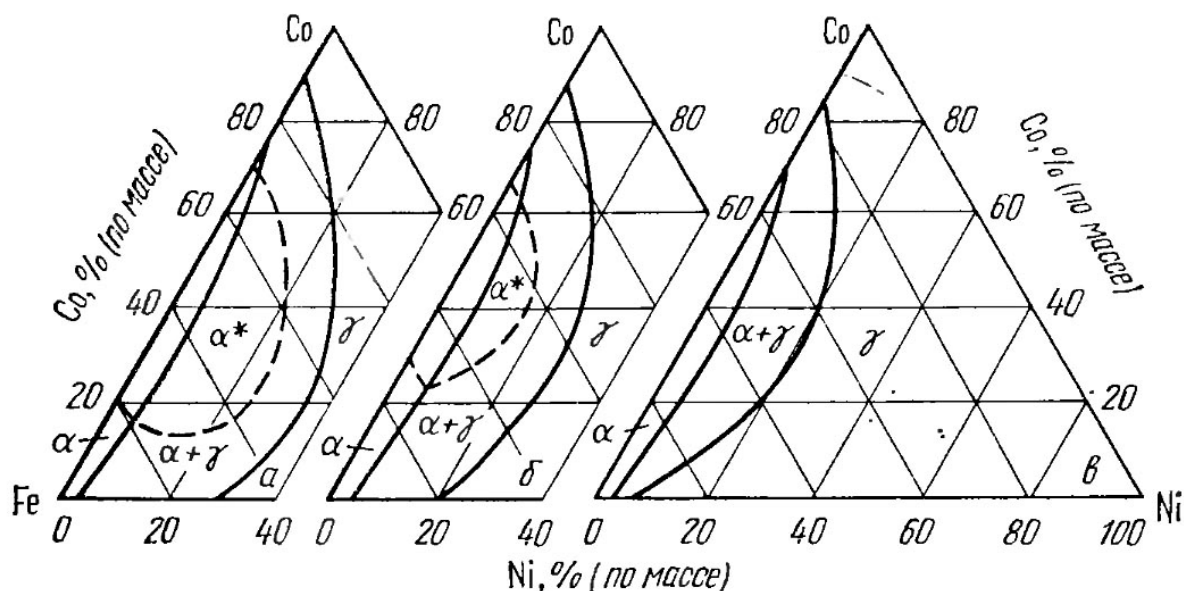
Изучение режимов обработки порошков в АВС показало, что минимальный коэффициент неоднородности образцов обеспечивается в условиях, когда соотношение размеров ферромагнитных рабочих тел варьируется в диапазоне 8–15. Критический коэффициент при этом не должен превышать 0,5 [51].

Таким образом, энергомеханическая обработка (ЭМО) порошковых материалов в АВС, за счет сочетания эффекта механоактивации с другими физико-химическими воздействиями, позволяет достичь более эффективной гомогенизации, измельчения и активации. Ожидается, что это должно приводить к интенсификации процессов уплотнения порошков при спекании, и, соответственно, улучшению свойств полученных материалов.

1.4. Фазовая диаграмма состояния системы Fe-Co-Ni

Сплавы системы Fe-Co-Ni исследовали методами микроструктурного, термического, дилатометрического и микрорентгеноспектрального анализов, проводили измерения твердости и плотности, модуля упругости, удельного сопротивления и магнитных свойств [58].

Для системы Fe-Co-Ni в работах [58, 59] приведены изотермические разрезы при 500, 600 и 800 °С (рисунок 1.1). На изотермических срезах наблюдается только одна двухфазная область, в которой существуют твердые растворы α с ОЦК и γ с ГЦК структурами на основе упорядоченной структуры α^* соединения Fe-Co.

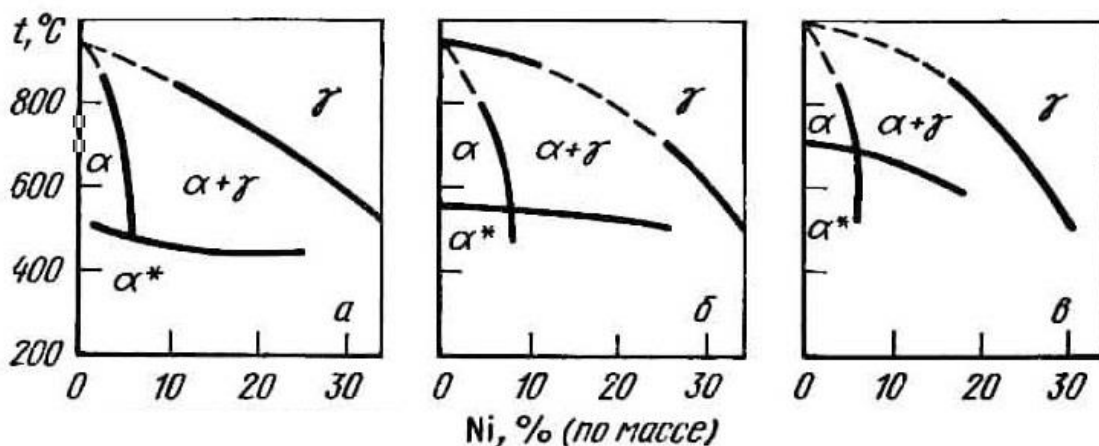


а) 500 °С; б) 600 °С; в) 800 °С

штриховой линией показана упорядоченная область α -твердых растворов

Рисунок 1.1 – Изотермические разрезы системы Fe-Co-Ni при разных температурах

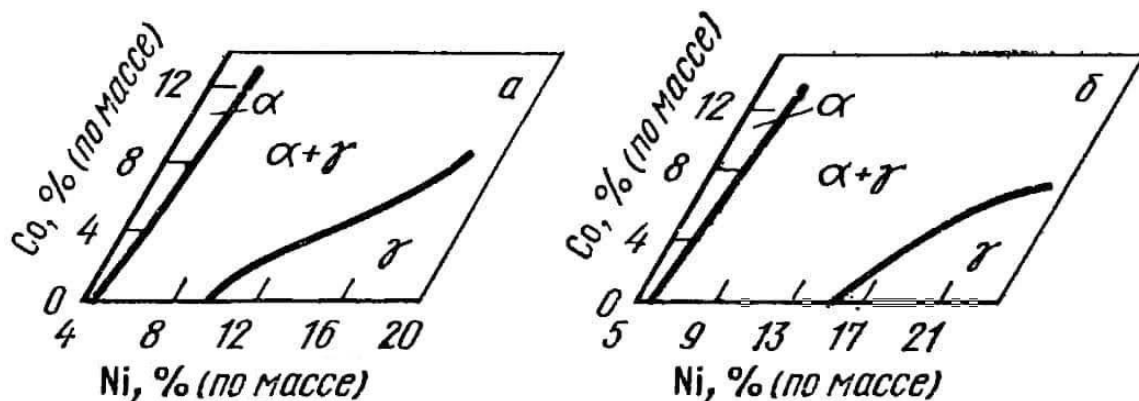
Видно, что при увеличении температуры область существования упорядоченной фазы снижается и пропадает выше критической температуры. Из-за этого на изотермическом разрезе при 800 °С область существования упорядоченной α^* -фазы отсутствует. Также видно, что при увеличении температуры область, соответствующая сосуществованию фаз $\alpha+\gamma$, сужается. На рисунке 1.2 представлены политермические разрезы системы при заданном содержании Co: 10, 20, 40 масс. % [60]. На разрезах видна область, соответствующая образованию упорядоченной α^* -фазы, критическая температура существования которой увеличивается при повышенном содержании кобальта.



а) 10 масс. %; б) 20 масс. %; в) 40 масс. %

Рисунок 1.2 – Политермические разрезы системы Fe-Co-Ni при различном содержании Co

Система Fe-Co, обогащенная железом, была изучена при содержаниях Fe до 84 масс. % [61]. Изотермические разрезy при 650 и 700 °C для этой системы представлены на рисунке 1.3. Добавление Co к сплавам Fe-Ni позволяет сдвинуть границы раздела областей как α и $(\alpha+\gamma)$, так и $(\alpha+\gamma)$ и γ к области более высокого содержания никеля.



а) сплав 96 масс. % Fe и 4 масс. % Ni при 700 °C;

б) сплав 95 масс. % Fe и 5 масс. % Ni при 650 °C

Рисунок 1.3 – Изотермические разрезy части системы Fe-Co-Ni

Изотермические разрезy системы Fe-Co-Ni при 800 и 700 °C были построены по результатам термодинамических расчетов [62].

Было проведено изучение системы в области существования соединений Ni_3Fe и FeCo. Область существования Ni_3Fe в двойной системе Fe-Ni приходится на содержание кобальта от 60 до 83 ат. %. По мере увеличения содержания Co эта область уменьшается (до 63–77 ат. % Ni при добавлении 8 ат. % Co), а при содержании кобальта 12 ат. % – полностью исчезает. Также показано, что область существования упорядоченного сплава Fe-Co проникает в область $(\alpha+\gamma)$.

В одной из работ был также описан срез трехфазной диаграммы для наноструктурированной системы на основе Fe-Co-Ni [63], в которой был обнаружен ряд особенностей по сравнению с литературой (рисунок 1.4). Например, в обедненной кобальтом области наблюдается расширение состава двухфазности структур ОЦК-ГЦК. Также в области, обогащенной кобальтом, существовало трехфазное состояние, невозможное по правилу Гиббса для равновесных систем, а из-за формирования метастабильных твердых растворов наблюдалось размытие межфазных границ. Согласно авторам работы, все эти особенности на фазовой диаграмме были связаны с наноразмерностью образцов.

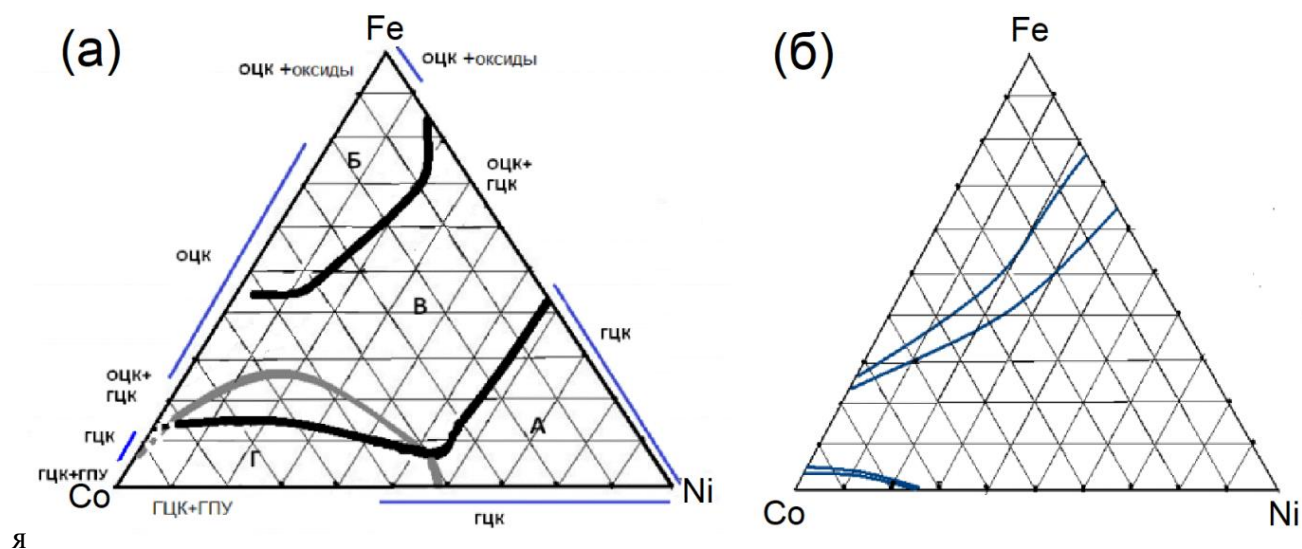


Рисунок 1.4 – Диаграмма фазовых состояний системы Fe-Co-Ni (а), соответствующая условиям получения, в сравнении с изотермическим срезом (~ 400 °C) фазовой диаграммы (б)

1.5. Магнитные свойства наноразмерных материалов

1.5.1. Особенности магнитных свойств наноразмерных материалов

При уменьшении размера магнитных наночастиц до некоторого критического значения термическая флуктуация векторов намагниченности становится в них достаточной для того, чтобы частицы мгновенно перемагничивались, что приводит к отсутствию гистерезиса и коэрцитивности у таких частиц. Такое состояние системы называется суперпарамагнитным. В это состояние могут переходить материалы, которые в массивных образцах имеют как ферромагнитные, так и парамагнитные свойства. Особый интерес к магнитным наноматериалам, проявляющийся в большом количестве научных статей за последние несколько лет, обусловлен их практической значимостью. В фотонике магнитные наночастицы используются при производстве источников поляризованного света; наноразмерные пленки ферритов используются в устройствах, основанных на эффекте спиновых волн; а в медицине такие наночастицы используются не только в медицинской диагностике, но и в новых терапевтических методиках [64, 65].

В одной из работ [66] была исследована возможность получения материалов, в которых сочетались бы полупроводниковые и магнитные свойства. Это возможно за счет внедрения большого количества магнитных элементов в немагнитные полупроводники методом магнитно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Использование такой методики позволило решить проблему крайне низкой растворимости атомов и получить ферромагнитный материал в системе Ga-Mn-As. Температура магнитного перехода в образцах составила около 100 К, что было показано

магнетотранспортными исследованиями. Также исследование магнитного взаимодействия разных слоев Ga-Mn-As, изолированных немагнитным материалом, показало критическую роль в них p (дырочной)-проводимости. На основе многослойных гетероструктур данной системы могут быть получены резонансные туннельные диоды.

Отдельный тип магнитного упорядочения – обменное усиление парамагнитной восприимчивости [65] – было изучено в одной из работ в материалах на основе 2D-полупроводников при спиновом упорядочении за счет кулоновского обменного взаимодействия свободных электронов [67]. Авторы показали, что ферми-жидкостные эффекты приводят к значительному увеличению парамагнитной восприимчивости. При этом суперпарамагнитное поведение наблюдалось не только в изолированных наночастицах, но и в гетероструктурах на их основе.

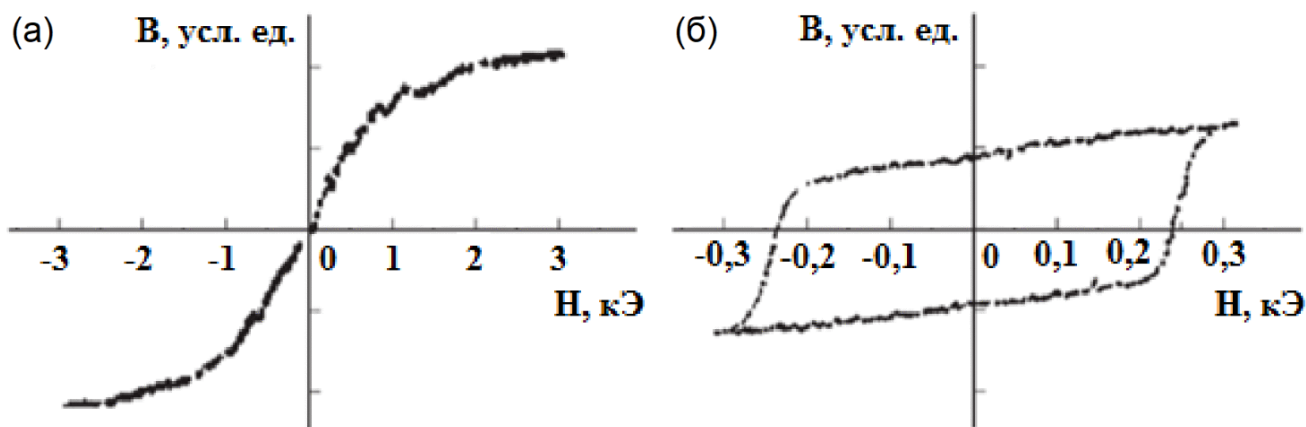
Например, в одной из работ [68] процессы суперпарамагнетизма в образцах состава $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ и $\text{Co}_{25}\text{Ag}_{75}$ были исследованы как на образцах до отжига, так и после него. Было обнаружено, что при увеличении напряженности прикладываемого магнитного поля уменьшение температуры блокировки магнитных моментов соответствовало квадратичному закону.

Магнитные свойства различных модификаций углерода и подобных ему структур также привлекают повышенный научный интерес. Например, в одной из работ при помощи метода функционалов спиновой плотности была исследована связь между магнетизмом и хиральностью спиральной одностенной нанотрубки из атомов железа [69].

Фазовые переходы в ферромагнитных структурах также были исследованы в магнитных жидкостях особого рода, так называемых ферросмектиках. В таких жидкостях проявляются как магнитные, так и стерические взаимодействия. В одной из работ [70] были изучены деформационные и конденсационные фазовые переходы, а также термодинамически равновесные свойства ферросмектиков.

В литературе также описывалось получение образцов порошкового фуллерита, допированного наночастицами магнетита [71] путем реакции фуллерита с ацетилацетонатом железа (III) при повышенной температуре. Исследование показало, что полученный образец обладал суперпарамагнитными свойствами.

Также в одной из работ были исследованы микроструктура и свойства пленок системы Co-Sm-O с наноразмерными зернами [72]. Образцы были получены методом импульсно-лазерного распыления. Было показано, что в исходной пленке с магнитными наночастицами в диэлектрическом слое происходит переход от суперпарамагнитных свойств к магнитомягким и магнитотвердым из-за перестройки структуры в процессе отжига (рисунок 1.5). Несмотря на наноразмерность отдельных частиц, пленки все равно разбивались на домены.



а) в исходном состоянии; б) после отжига при 480 °С

Рисунок 1.5 – Характерные формы петель гистерезиса для пленок Co-Sm-O

В одной из работ [73] была построена теоретическая модель, которая с точки зрения распределения векторов намагниченности описывает систему плотноупакованных ферромагнитных наночастиц со случайным распределением направления легких осей анизотропии. Модель показала, что даже если пренебречь магнитостатическим взаимодействием, материал все равно будет формировать домены с случайным направлением вектора намагниченности. При этом с увеличением отношения между энергией обменного взаимодействия между частицами и энергией анизотропии отдельной частицы размер доменов линейно растет.

Интерес к суперпарамагнитному состоянию появился уже достаточно давно [65]. Возможность практического применения магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц позволяет усиливать контраст в диагностических методах, которые основаны на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Например, в одной из работ [74] авторы изучали явление магнитного резонанса на изотропном суперпарамагнитном материале в постоянном магнитном поле в присутствии высокочастотного поля с круговой или линейной поляризацией.

Например, в литературе [51, 75] было описано влияние морфологии, магнитных свойств и состава поверхности частиц оксида железа на контрастирование сердечно-сосудистой системы. Также наночастицы оксида железа были использованы непосредственно в кровеносной системе, проведены исследования их трансфузии и стабильности, а также оценивалось воспалительное состояние исследуемой с помощью НЧ ткани. В другой работе [75] авторы сравнили петли гистерезиса магнитных коллоидов и широко используемого контрастирующего агента на основе Gd, который является парамагнетиком.

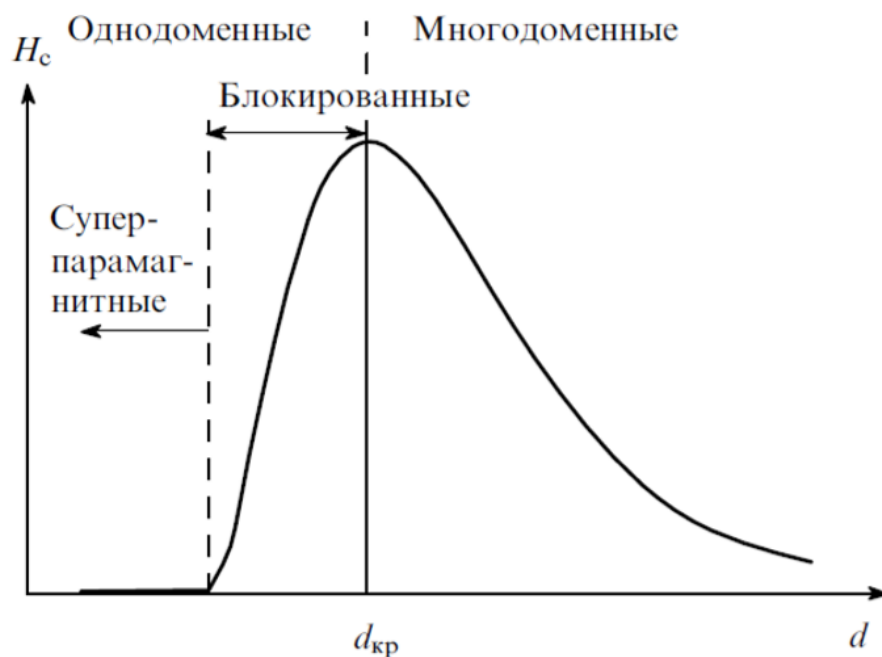
1.5.2. Основные методы химического синтеза наноразмерных магнитных материалов

Для получения магнитных наноматериалов используют различные методы химического синтеза, которые были рассмотрены в литературе в нескольких обзорах [76, 77]. Можно выделить следующие самые распространенные методы: золь-гель метод, химическое (со)осаждение, мицеллярный синтез, синтез методом Ленгмюра-Блоджетта, восстановление металлосодержащих соединений, пиролиз органических соединений.

Только золь-гель методом и методом Ленгмюра-Блоджетта можно непосредственно получать нанокомпозиты. В других методах необходима стабилизация наночастиц в жидкой или твердой матрице из неорганических или органических материалов после синтеза [76, 77].

В последнее время множество различных применений нашли магнитные жидкости (феррофлюиды), которые получают именно химическими методами. В зависимости от области применения, требования к феррофлюидам могут принципиально различаться. Например, в литературе описаны применения магнитных жидкостей в качестве антифрикционных материалов, охлаждающих агентов или для герметизации валов различных механизмов, для которых магнитные жидкости должны обладать высокой вязкостью и низким коэффициентом трения [78]. В медицине феррофлюиды применяют для теплового воздействия на патологические процессы или для сваривания тканей [78], и применяемые феррофлюиды должны состоять из биосовместимых компонентов на их поверхности [79].

Химическими методами можно получать не только суперпарамагнитные наночастицы, но и магнитотвердые материалы. При уменьшении диаметров частиц коэрцитивная сила (H_c) сначала возрастает [64, 77], а уже затем, после преодоления критического размера идет переход в суперпарамагнитное состояние (рисунок 1.6). Получение магнитных наночастиц с магнитотвердыми свойствами возможно путем изменения анизотропии формы частиц [80] (таблица 1.1).



$d_{кр}$ – критический диаметр, соответствующий переходу в однодоменное состояние;

d – диаметр частицы ферромагнетика

Рисунок 1.6 – Качественная зависимость величины H_c от диаметра частиц

Таблица 1.1 – Влияние формы НЧ Fe на величину H_c

Размерное отношение c/a	Коэрцитивная сила H_c , кЭ
1,1	0,8
1,5	3,3
2,0	5,2
5,0	9,0
10,0	10,1

В настоящее время много внимания привлекают наночастицы в суперпарамагнитном состоянии на основе оксидов железа, которые являются естественным продуктом метаболизма живых организмов (метаболитом). Данные частицы обладают малой токсичностью и высокой электропроводностью. Магнитотаксис – явление, при котором некоторые бактерии изменяют свое положение при приложении внешнего магнитного поля, обусловлено наличием в них магнетита [64, 79,81, 82]. Наночастицы магнетита могут быть использованы также для усиления контраста в магнитно-резонансной томографии (МРТ) путем их функционализирования белковыми молекулами [83]. Таким образом, наночастицы на основе оксидов железа могут обладать широким спектром свойств.

Практический интерес также представляют композитные субмикронные частицы со структурой «ядро-оболочка», в которых в мезопористые кремнеземные микросферы заключены частицы магнетита [84]. Монослои из частиц магнетита, стабилизированные олеиновой

кислотой, были получены методом Ленгмюра-Блоджетта [85]. В другой работе нанокompозит на основе нанопорошка Fe_3O_4 был получен путем его диспергирования в органическом стекле (полиметилметакрилате) [86]. Также была разработана теория стабилизации коллоидных растворов магнитных наночастиц в расплаве [87].

Общее сравнение четырех методов получения НЧ [80] приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сравнение методов получения магнитных НЧ

Метод синтеза	Соосаждение	Пиролиз	Гидротермальный синтез	Микроэмульсия
Условия синтеза	обычные условия		высокое давление	инертный газ
Растворитель	вода	органическое соединение	вода, спирт	органическое соединение
Реакционная температура, °С	от комнатной до 90	от 100 до 1000	до 1000	20–50
Продолжительность	минуты	часы, дни		часы
Необходимость добавления ПАВ	в течение или после реакции	в течение реакции		
Распределение по размеру	относительно монодисперсное	очень монодисперсное	относительно монодисперсное	очень монодисперсное
Контроль морфологии	невысокий	очень высокий	высокий	очень высокий
Выход продукта реакции	высокий		низкий	средний

1.5.3. Применение наноразмерных магнитных материалов

Магнитные наноматериалы находят широкое применение не только в промышленности и в быту, но и, в медицине и в научных исследованиях [64, 78]. Поэтому в литературе представлено большое количество работ, которые так или иначе связаны с изучением свойств магнитных наноматериалов или их применением.

Например, нанокompозиции на основе железо-иттриевого граната (ЖИГ) являются основными материалами для развития СВЧ-электроники [88]. Исследование методом ЯМР образования гетита, лепидокрокита и магнетита при взаимодействии ионов железа в растворе с кварцевым песком показало, что эти процессы связаны со средними значениями времени релаксации ядер, которые уменьшаются при повышенном содержании магнетита [89].

Биомедицинские исследования больше других направлены на прикладное использование оксидов железа, так как соответствующие работы присутствуют в научной литературе уже более 20 лет [64, 78]. Например, при применении в МРТ наночастицы магнетита могут использоваться в качестве контрастирующего агента, однако на их поверхности должны быть биосовместимые компоненты [83, 90, 91]. При этом толщина этой биосовместимой оболочки

будет оказывать существенное влияние на их эффективность в качестве контрастирующих агентов в зависимости от размеров отдельных наночастиц и их агрегатов [92]. В литературе, например, была изучена контрастирующая способность конъюгатов из наночастиц Fe_3O_4 в декстрановой оболочке и молекул герцептина [93]. Наночастицы оксида железа могут использоваться также для адресной доставки лекарств [90, 91] и для усиления направленности воздействия сильнодействующих препаратов, используемых в химиотерапии. Приложение магнитного поля позволяет локально изменять направление движения наночастиц с лекарственным средством, в качестве которых могут быть использованы конъюгаты с эпидермальным фактором роста [94, 95]. Для того, чтобы обеспечить более избирательный захват магнитных наночастиц опухолевыми и здоровыми клетками, можно покрывать наночастицы компонентами на основе карбоксиметил-декстрана [96]. Еще одним направлением в медицине является гипертермическая терапия, когда нагрев магнитных наночастиц обеспечивается вихревыми токами, генерируемыми электромагнитным полем высокой частоты, амплитуда которого различается в зависимости от используемых наночастиц.

1.6. Спекание порошковых материалов

1.6.1. Классификация методов спекания

Спекание порошков позволяет получать компактированные изделия, которые после специальной обработки могут обладать высокими механическими свойствами. Обычно нагрев компонентов осуществляют до температуры, соответствующей 0,5–0,9 от температуры плавления материала. Выбор основных параметров спекания, таких как температура процесса, скорость нагрева, длительность выдержки и скорость охлаждения, зависят от того, какая именно методика спекания используется.

Методы спекания разделяют на жидкофазные и твердофазные. В жидкофазных методах процесс спекания проходит в жидкой фазе легкоплавкого компонента, который смачивает частицы с большей температурой плавления. Наличие расплава при этом позволяет увеличить скорость диффузии компонентов, что способствует более быстрому перемещению частиц твердой фазы в расплаве. Твердофазные методы спекания связаны со слипанием частиц компонентов при их контакте. Жидкая фаза при этом не образуется. Таким образом, выбор определенной методики будет зависеть от состава исходных порошков и необходимых физико-механических свойств у спеченного материала.

Еще одной разновидностью спекания является спекание при повышенном давлении. Очевидно, что при спекании без приложения давления порошки будут иметь высокую

пористость. Для снижения пористости перед спеканием материал прессуют в брикеты либо используют более мелкодисперсные порошки. Методы, в которых применяется повышенное давление, ограничивают форму и размеры спекаемых образцов, однако спеченные детали обладают однородной мелкозернистой структурой, что приводит к повышению их механических свойств. Среди различных методов спекания металлических порошков можно выделить: холодное прессование с последующим спеканием, горячее прессование, горячее изостатическое прессование, селективное лазерное спекание и искровое плазменное спекание. Выбор методики спекания зависит от требований к свойствам, которыми должно обладать спрессованное изделие.

1.6.2. Механизм спекания порошков

Основной процесс, происходящий при спекании, – уплотнение порошкового материала, которое проявляется в изменении объема порошка, увеличении его плотности и уменьшении пористости. Во время спекания порошков также имеют место другие процессы, например, изменение морфологии и свойств исходных компонентов; процессы диффузии; различные дислокационные явления; перенос вещества через газообразную фазу; релаксация микронапряжений и макронапряжений; химические реакции и т. д.

Процесс спекания можно разделить как минимум на три стадии.

На первой стадии плотность образца мала из-за большого количества пор. Также на этой стадии наблюдается высокая скорость усадки при увеличении прикладываемого давления. При этом происходит нагрев материала, который приводит к испарению адсорбированной воды и формированию перешейков.

На второй стадии подвижность гранул уменьшается из-за увеличения количества образованных перешейков, что приводит к уплотнению образца. Однако из-за уменьшения подвижности гранул в материале остаются изолированные поры.

На последней стадии спекания перешейки больше не растут, и начинают расти зерна. Размер изолированных пор диффузионно уменьшается. Пресс-форму, в которой проходил процесс прессования, остужают, что приводит к уменьшению объема образца [97].

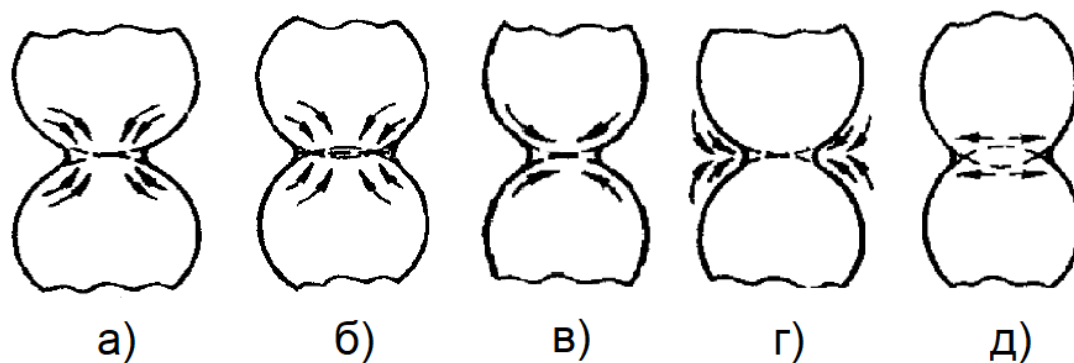
Движущей силой процесса спекания является стремление материала уменьшить свою свободную энергию за счет поверхностной энергии, что может осуществляться по двум механизмам, по которым спекание происходит с разной скоростью.

По механизму пластической деформации частиц происходит их быстрое спекание. Процесс спекания при приложении давления изначально сопровождается пластическим течением материала из-за того, что в небольших областях контакта частиц создается высокое

давление. Пластическое трение приводит к увеличению площади контакта спекаемых частиц, и локальное давление соответственно уменьшается вплоть до полного исчезновения пластического течения.

Дальнейший процесс уменьшения свободной энергии определяется механизмом диффузионного укрупнения частиц, которое протекает медленнее, чем их пластическая деформация.

Механизмы массопереноса при спекании представлены на рисунке 1.7 [99].



- а) вязкое течение; б) объемная диффузия; в) поверхностная диффузия;
г) массоперенос через газовую фазу; д) граничная диффузия

Рисунок 1.7 – Механизмы диффузионного массопереноса при спекании

По механизму вязкого течения диффундирующее вещество поступает к месту образования перешейка из всего объема спекаемых частиц (такой механизм наблюдается для аморфных материалов).

По механизму объемной диффузии стоком для вакансий является либо выпуклая часть поверхности спекаемых частиц, либо поверхность между частицами и их объем (при этом образуется пора).

При поверхностной диффузии перенос вещества идет за счет диффузии атомов по поверхности зерен (от выпуклых частей к вогнутым).

При граничном массопереносе из-за увеличивающегося контакта частиц под действием давления вещество перемещается вдоль границы контакта к поверхности.

Массоперенос вещества через газовую фазу к формирующемуся перешейку происходит из-за того, что парциальное давление паров материала над выпуклыми частями частиц больше по сравнению с вогнутыми.

Механизмы вязкого течения, объемной и граничной диффузии (рисунки 1.7 а, б, д) ведут к увеличению плотности материала, так как они сопровождаются сближением центров частиц. Сумма вкладов каждого из шести механизмов является суммарной и определяет скорость роста

перешейков и, соответственно, скорость спекания. При этом преобладающий механизм спекания определяется материалом, используемой установкой и режимом спекания. Например, механизм граничной диффузии оказывает существенное влияние при использовании методик, по которым исходный материал прессуется в процессе спекания. Вклады от тех процессов, которые не приводят к уплотнению материала, не усиливаются при приложении давления и поэтому незначительны.

После образования перешеек начинает расти, что сопровождается образованием изолированных пор, то есть закрытием сквозной пористости в образце. Изолированные поры с неправильной формой при дальнейшей выдержке становятся сферическими, что позволяет им увеличивать механические свойства компактов за счет лучшего перераспределения напряжений в спекаемом материале. Дальнейшую выдержку материала обычно не осуществляют, так как при этом наблюдается усадка пор, что приводит к укрупнению зерен, снижая качество спекаемого материала, что является нецелесообразным с экономической точки зрения.

Пора также может уменьшаться за счет вакансионного растворения при движении вакансий к ближайшему их стоку, которым могут выступать поверхности спекаемого образца. Зерна, между которыми находится пора, могут способствовать отводу вакансий к стоку. Свободная поверхностная энергия частиц может снижаться за счет процессов коагуляции пор, когда поры больших размеров, поглощая вакансии вокруг себя, уменьшают их концентрацию возле себя по сравнению с объемной концентрацией. В этом случае мелкие поры вакансионно растворяются и, распределяясь по всему объему спекаемого материала, уменьшают суммарную площадь пор, а объем либо остается постоянным, либо уменьшается.

1.6.3. Использование нанопорошков в качестве активаторов процесса спекания

Дисперсность спекаемого порошка оказывает существенное влияние на процесс спекания. Это влияние выражается в различных температурах начала спекания частиц для порошков разной дисперсности. Наночастицы обладают высокой кривизной поверхности, что делает их перспективными материалами для применения в качестве активаторов процессов спекания. Также они могут способствовать процессам массопереноса при спекании из-за их высокой концентрации вакансий и дефектов. В нанодисперсных порошках при температурах процесса спекания ниже 0,5–0,6 от температуры плавления диффузионный массоперенос оказывает большее влияние, чем при приложении давления. При этом для крупнодисперсных порошков наблюдается обратное явление [100].

Например, для нанопорошков вольфрама температура начала спекания равна 1170, 1600, 1770 °С при средних размерах частиц 10, 22 и 44 нм соответственно [101]. Для нанопорошков

Fe (средний размер 140 нм) начало усадки при спекании наблюдалось уже при температуре $0,4 \cdot T_{пл}$, что ниже значения для крупнодисперсных порошков, которое составляет $0,6 \cdot T_{пл}$. Исследования также показали уменьшение пористости спрессованных образцов из нанопорошков Fe [102]. То есть чем меньше частицы, активирующие спекание, тем меньше температура начала спекания и больше плотность. Для оптимизации условий и механических свойств спрессованных образцов необходимо использование определенного среднего размера и распределения частиц по размерам. Например, при спекании порошков из нескольких компонентов размеры порошка более тугоплавкого материала могут быть больше по сравнению с менее тугоплавким [101]. Однако применение нанопорошков не всегда экономически оправдано, так как нанопорошки, хотя и лучше спекаются, но хуже подвергаются прессовке.

Исходя из представленной выше информации, можно предположить, что большой интерес должны представлять работы по допированию крупнодисперсных порошков нанопорошками такого же состава в качестве активаторов спекания.

В обзорной работе [103] была исследована эффективность добавления НП вольфрама в количестве 20 масс. % в исходный субмикронный порошок с размерами в диапазоне 0,8–1 мкм. Также в работе отмечается, что добавление такого количества нанопорошка W в порошок сплава ВНЖ (3,5 масс. % W, 1,5 масс. % Ni, Fe) позволяет снизить необходимую температуру спекания 7–8 %, что не сказывается на механических свойствах конечного материала. Добавление даже незначительного количества НП (1–2 масс. %) может привести к увеличению усадки при спекании и уплотнению конечного изделия [104]. В литературе также было показано, что наночастицы Ni размерами до 100 нм способствуют активации порошков вольфрама и молибдена [105]. Дальнейшее увеличение количества добавляемых нанопорошков может не приводить к значительному изменению параметров, что было описано в литературе на примере порошков Ni [101]. Различие в необходимой доле добавок говорит о том, что она определяется также и химическим составом этих добавок.

1.6.4. Искровое плазменное спекание

Нагрев материала при использовании метода искрового плазменного спекания происходит за счет пропускания через порошок, который находится в графитовой пресс-форме, импульсного постоянного тока определенной мощности, частоты и продолжительности. На контактной границе спекаемых частиц возникает искровой разряд с высокой температурой (до 7000 К), который способствует формированию перешейков между частицами спекаемого вещества и их дальнейшему увеличению, а также десорбции газов и иных примесей, которые

могут существовать на поверхности порошка. В то же время под воздействием внешнего давления плотность материала растет и уменьшается его поверхностная энергия [106–108].

Преимущество данного метода по сравнению с прессованием под температурой (горячее прессование) заключается в отсутствии градиента температур между границей и центром спекаемого материала, а также возможность равномерного прогрева заготовки за короткий промежуток времени. Полученные компакты обладают более мелкозернистой структурой по сравнению с компактами, полученными обычным спеканием, из-за высокой скорости нагрева, пониженных температур спекания и малого времени обработки. При этом в ИПС точный контроль параметров спекания также позволяет получать образцы, обладающие высокой плотностью и пониженным содержанием примесей на поверхности [97].

Температура контролируется с помощью термопары, установленной в графитовой пресс-форме, или пирометром. Данные о текущей температуре позволяют оператору установки осуществлять регулирование режима спекания путем изменения таких параметров, как: прикладываемое давление, уровень вакуума, степень усадки спекаемого материала и т. д. непосредственно в процессе обработки [98]. Преимущества использования ИПС по сравнению с традиционными методами спекания привели к повышенному вниманию к этому процессу. В частности, это выражается в увеличении количества исследований не только по осуществлению, но и по моделированию процессов ИПС для металлов, сплавов, керамики, композиционных материалов и т. д. [101, 102, 109, 110].

1.7. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что одним из наиболее производительных методов получения НМ, позволяющих применять простое оборудование, а также регулировать размер частиц в процессе получения с применением ПАВ, является химико-металлургический метод с последующим восстановлением. Особенно это относится к НП металлов и сплавов, получаемым водородным восстановлением их гидроксидов.

НП на основе Fe, Co и Ni находят применение в различных отраслях промышленности, науки, техники и прочей деятельности человека. Особое место занимает сфера применения их в качестве магнитных материалов и добавок для повышения качества спеченных изделий.

Таким образом, проведенный анализ научно-технической литературы позволил сформулировать основные задачи исследования, направленные на решение поставленных во введении целей, с учетом получения НП металлов и нанокompозиций тройной системы на основе Fe, Co и Ni химико-металлургическим методом в качестве магнитных материалов и добавок для повышения качества спеченных изделий.

ГЛАВА 2. Исходные материалы и методы исследования

2.1. Исходные материалы и методики подготовки образцов

2.1.1. Получение нанопорошков Fe, Co, Ni и нанокompозиций на их основе химико-металлургическим методом

В качестве гидроксидных прекурсоров для получения металлических НП Fe, Co и Ni, а также тройных композиций на их основе методом химического осаждения при pH = 9–11 были использованы водные растворы: Fe(NO₃)₃·9H₂O (ТУ 6-09-02-553-96), Co(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 4528-78 ч. д. а.) и Ni(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 4055-78 ч. д. а.) с концентрацией 5 масс. % и NaOH 10 масс. %.

В качестве ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия – ДСН и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА-Na₂ в концентрации 0,3 и 0,1 масс. %. По принципу действия (по характеру диссоциации) ДСН и ЭДТА-Na₂ относятся к различным классам ПАВ. Для оценки эффективности ПАВ также были синтезированы образцы гидроксидов Fe и Co без их добавления.

Нанокompозиции системы Fe-Co-Ni были получены соосаждением из растворов нитратов железа, кобальта и никеля при pH = 11. Соотношение Fe, Co и Ni в трех сериях образцов составляло 1:1:1, 3:1:1 и 5:1:1 (по мольному соотношению) соответственно.

Процесс получения НП и нанокompозиций на основе Fe, Co и Ni изображен на схеме – рисунке 2.1.

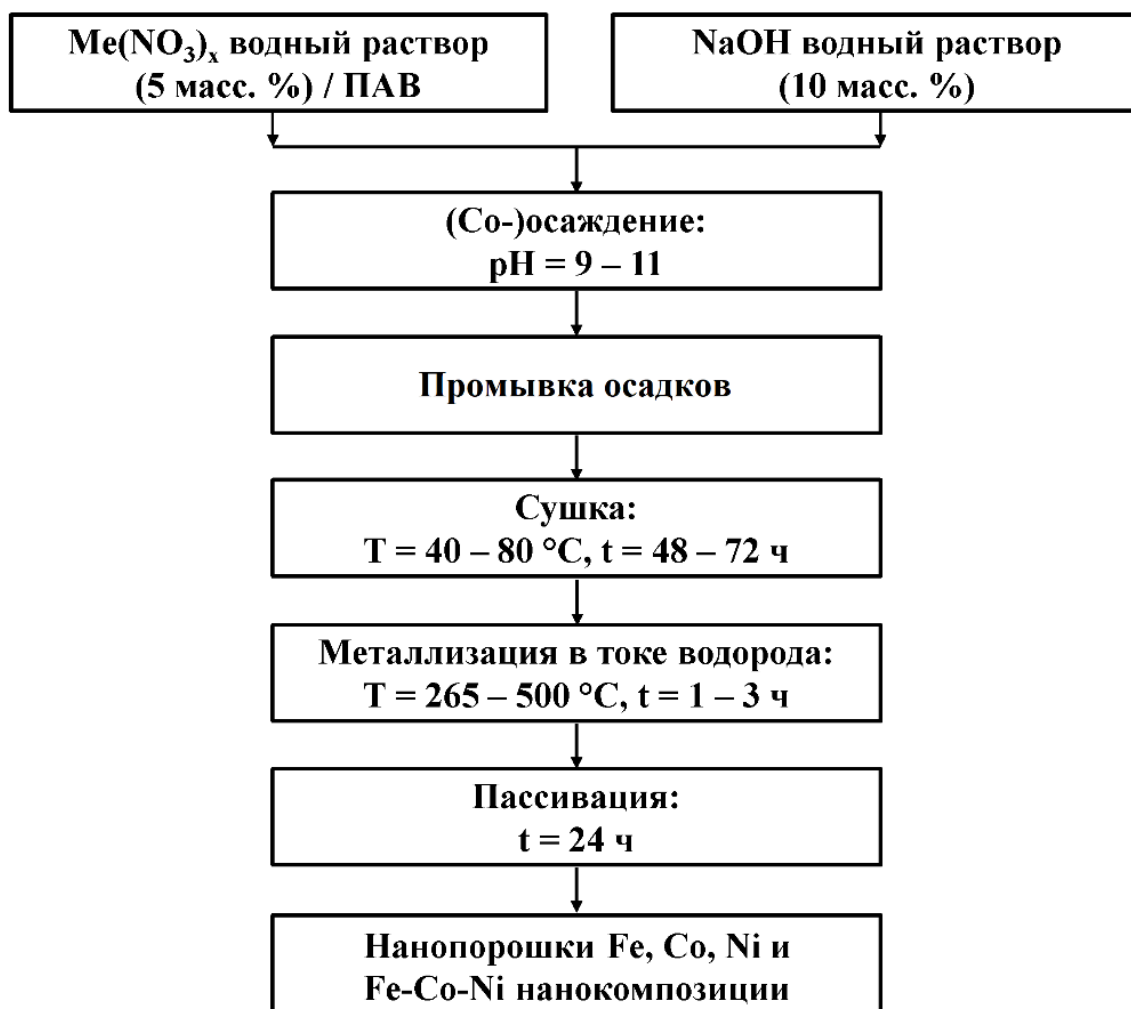


Рисунок 2.1 – Схема процессов получения нанопорошков Fe, Co, Ni и нанокomпозиций на их основе

Процесс осаждения осуществляли 10 масс. % раствором щелочи NaOH (ГОСТ 4328-77) при комнатной температуре, непрерывном перемешивании и постоянном pH в автоматическом режиме. pH среды поддерживали на уровне 11 при осаждении гидроксидов железа и Fe-Co-Ni нанокomпозиций и на уровне 9 для осаждения гидроксидов кобальта и никеля. Водородный показатель (pH раствора) с погрешностью $\pm 0,03$ контролировался при помощи pH-метра марки «Эксперт-001» (Москва, Россия). Общая схема для получения гидроксидов-прекурсоров методом химического осаждения приведена на рисунке 2.2.

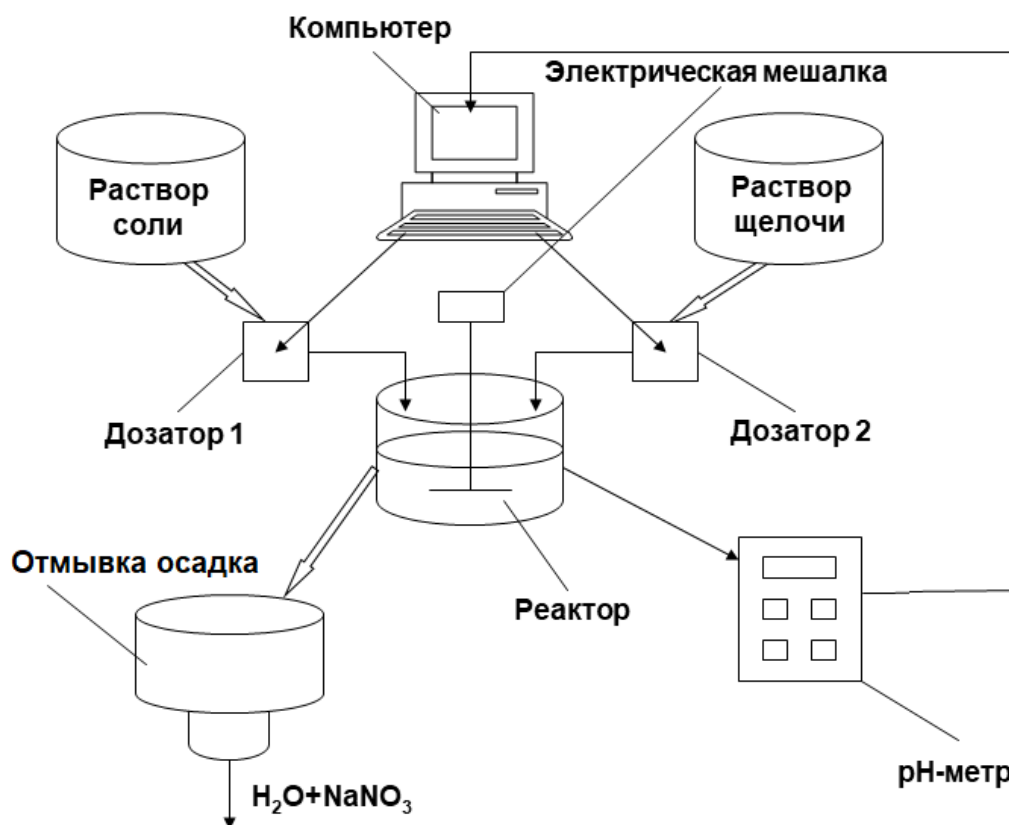
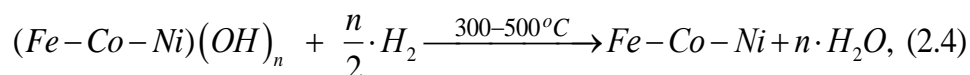
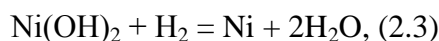
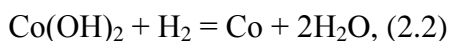
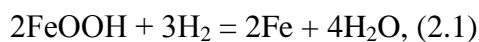
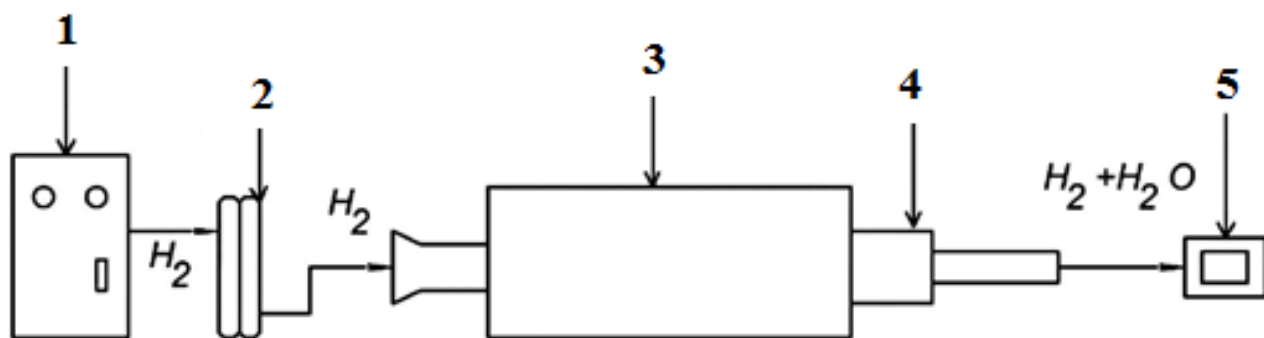


Рисунок 2.2 – Схема получения гидроксидных прекурсоров методом химического осаждения

Методом декантации в дистиллированной воде образцы отмывались от продуктов реакции в течение 5 дней. После отмывки полученный осадок был высушен при температуре 40 и 80 °С в течение 72 и 48 ч для гидроксидов Fe-Co-Ni нанокomпозиций и чистых Fe, Co и Ni соответственно. После сушки порошки измельчали в мельнице-ступке «Fritsch Pulverisette 2» (Германия). Металлизацию в токе водорода проводили в течение 1 и 3 ч в печи сопротивления фирмы «Carbolite» (Великобритания) (рисунок 2.3) при температурах 400, 265 и 280 °С для Fe, Co и Ni и при 300, 400, 500 °С для тройных Fe-Co-Ni, соответственно по реакциям (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Металлизация заключалась в процессах дегидратации, разложения и восстановления.





- 1) генератор водорода; 2) система осушки водорода; 3) трехсекционная печь сопротивления;
4) кварцевая реакционная трубка; 5) анализатор влажности

Рисунок 2.3 – Общая схема печи сопротивления «Carbolite»

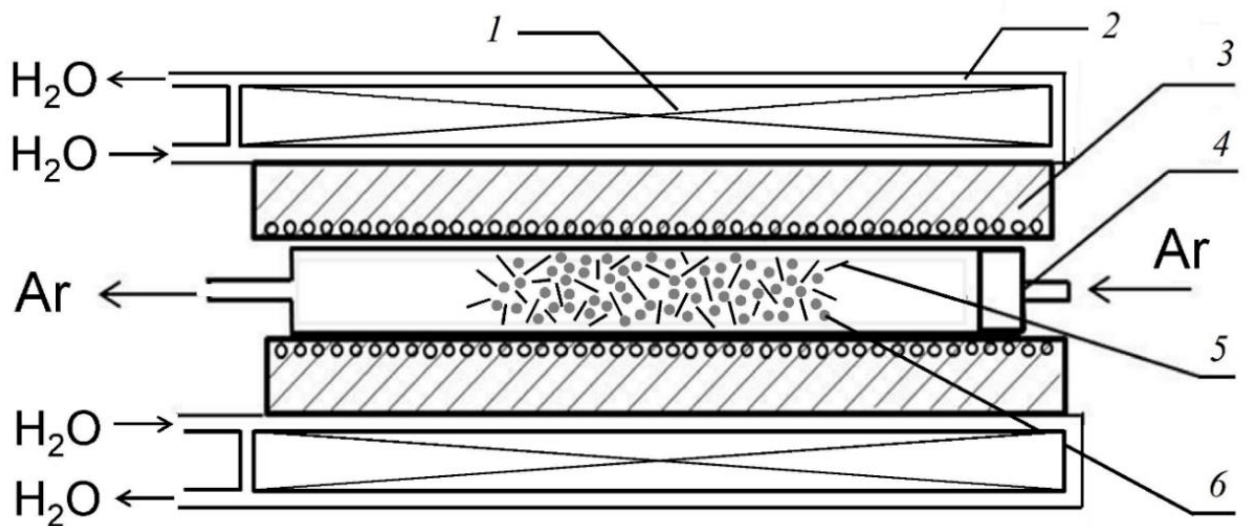
Установка для восстановления порошка состояла из трехсекционной печи электросопротивления «Carbolite», в которую был помещен кварцевый реактор, в который в свою очередь помещалась керамическая лодочка с гидроксидами металлов. Газообразный водород из генератора предварительно проходил через систему осушки. При этом поток газ-восстановителя был рассчитан таким образом, чтобы восстановительный процесс протекал в кинетическом режиме.

Измерение температуры в реакционной зоне печи осуществляется хромель-алюмелевой термопарой с погрешностью измерения ± 3 °С. Момент окончания процесса восстановления или металлизации определялся при помощи анализатора влажности «ИВА-6В», который был установлен на выходе из кварцевого реактора. После восстановления полученные НП и нанокomпозиции были пассивированы в атмосфере жидкого азота и использовались в дальнейших исследованиях.

2.1.2. Оборудование для обработки порошковых материалов

2.1.2.1. Магнитная мельница

В работе для проведения процессов энергомеханической обработки порошковых материалов при их смешивании была использована установка магнитной мельницы «УАП-3» (Россия) в инертной атмосфере (в токе аргона) с вмонтированным нагревательным модулем. Основные компоненты установки магнитной мельницы «УАП-3»: электромагнитные индукторы, позволяющие создавать высокоэнергетическое магнитное поле, охлаждающий водяной контур, трубчатая печь электросопротивления, а также проточный стальной реактор (с диаметром 45 мм и длиной 350 мм) (рисунок 2.4).



- 1) катушка; 2) контур водяного охлаждения; 3) трубчатая печь электросопротивления;
4) реактор из нержавеющей стали; 5) ферромагнитные иглы; 6) обрабатываемый материал

Рисунок 2.4 – Схема работы магнитной мельницы «УАП-3»

Эффект энергомеханической обработки в магнитной мельнице «УАП-3» заключается в одновременном сочетании влияния вихревого электромагнитного поля высокой энергии и интенсивного механического воздействия ферромагнитных частиц в рабочей зоне (вращающихся под действием данного поля) на обрабатываемый материал. Показано, что эффект энергомеханической обработки способствует высокой степени гомогенизации и активации порошковых смесей [111, 112]. Эффект энергомеханической обработки в магнитной мельнице создается вихревым электромагнитным полем индукцией 0,16 Тл, которое вращается со скоростью 3200 об/мин. Магнитные износостойкие стальные иголки длиной от 15 до 20 мм и диаметром в диапазоне 0,6–1,2 мм использовались в качестве источника вихревого слоя. Масса обрабатываемого материала при одной загрузке составляла 15–20 г, а соотношение массы стальных иголок к массе порошковой шихты при этом составляло 4:1.

2.1.2.2. Турбулентный смеситель

Помимо магнитного помола порошков в АВС, в данной работе использовался также турбулентный смеситель «Турбула С 2.0» (Россия) (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Установка турбулентного смесителя «Турбула С 2.0»

Принцип работы установки заключается в том, что согласно заданному режиму, мотор приводит во вращательное движение валы, приводящие в движение корзину с металлической чашей в сложное пространственное движение, за счет которого в ней и происходит смешивание компонентов [113].

2.1.3. Методы спекания

2.1.3.1. Метод искрового плазменного спекания

Искровое плазменное спекание осуществлялось на установке «LABOX-650» (Япония). Как было отмечено в теоретической части, использование ИПС позволяет получать консолидированные материалы за малое время обработки. Высокая температура, осевое давление и электрический ток в присутствии электромагнитного поля (плазмы) обеспечивают равномерный прогрев образца. При этом плазма, которая проходит через поверхность спекаемых частиц, очищает их от примесей, оксидов, а также приводит к десорбции газов. Образование за счет плазменного разряда и приложенного давления перешейков в процессе ИПС позволяет снизить температуру спекания, а также время спекания, что приводит к минимальному росту зерна.

Технические характеристики оборудования указаны ниже [114]:

- Максимальная рабочая температура: 2400 °С;
- Рабочий диапазон прессования: 0,5–60 кН;
- Максимальная скорость нагрева: 500 °С/мин;

- Максимальный рабочий ток: 5000 А;
- Рабочий ход цилиндра: 150 мм;
- Спекание в вакууме и инертной атмосфере.

2.1.3.2. Метод холодного прессования – спекания

Процесс холодного прессования протекает как минимум в три стадии. На первой происходит уплотнение заготовки за счет перемещения частиц и разрушения арок, возникающих между частицами. Во второй стадии плотность образца практически не изменяется, но при этом имеет место упругая деформация максимально плотно упакованных частиц порошка. На третьей стадии дальнейшее увеличение прикладываемого давления приводит к увеличению плотности прессовки в результате пластической деформации частиц прессуемого порошка. Возникающий наклеп ограничивает конечную плотность заготовки, которая может быть получена при данном прикладываемом давлении.

Спекание же является технологической операцией, в которой происходит нагрев и выдержка порошкового образца при высоких температурах, что приводит к уплотнению образца и увеличению площади контакте между частицами.

Движущая сила процесса спекания – снижение поверхностной энергии системы и уменьшение энергии дефектов кристаллической структуры из-за протекания при этом процессов возврата и рекристаллизации.

Механизм снижения пористости образцов при спекании является диффузионным и может осуществляться за счет объемной, зернограницной или поверхностной диффузии.

Спекание образцов было проведено с помощью автоматической вакуумной печи «ВМС-22-10,5» (Россия). Печь «ВМС-22-10,5» предназначена для удаления пластификатора при температурах до 1050 °С в вакууме или контролируемой газовой среде, в том числе и восстановительной [115].

2.1.4. Приготовление материалов для спекания

В качестве исходных материалов для приготовления порошковых шихт использовались микронные порошки кобальта и железа МП Со – марки: ПК-1у (ГОСТ 9721-79, с размером частиц менее 3,4 мкм) и МП Fe – марки: ПЖР 3.100.30 (ГОСТ 9849-86, с размером частиц менее 100 мкм).

При наномодифицировании МП были использованы 0,5 масс. % НП Fe, Со и Ni, размеры которых составили 94, 67 и 82 нм, соответственно. Для смешивания микронных и

наноразмерных порошков использовали в течение 3 мин магнитную мельницу «УАП-3» (Россия) и в течение 40 мин турбулентный смеситель «Турбула С 2.0» (Россия). Технологическая схема приготовления и исследования образцов приведена на рисунке 2.6.

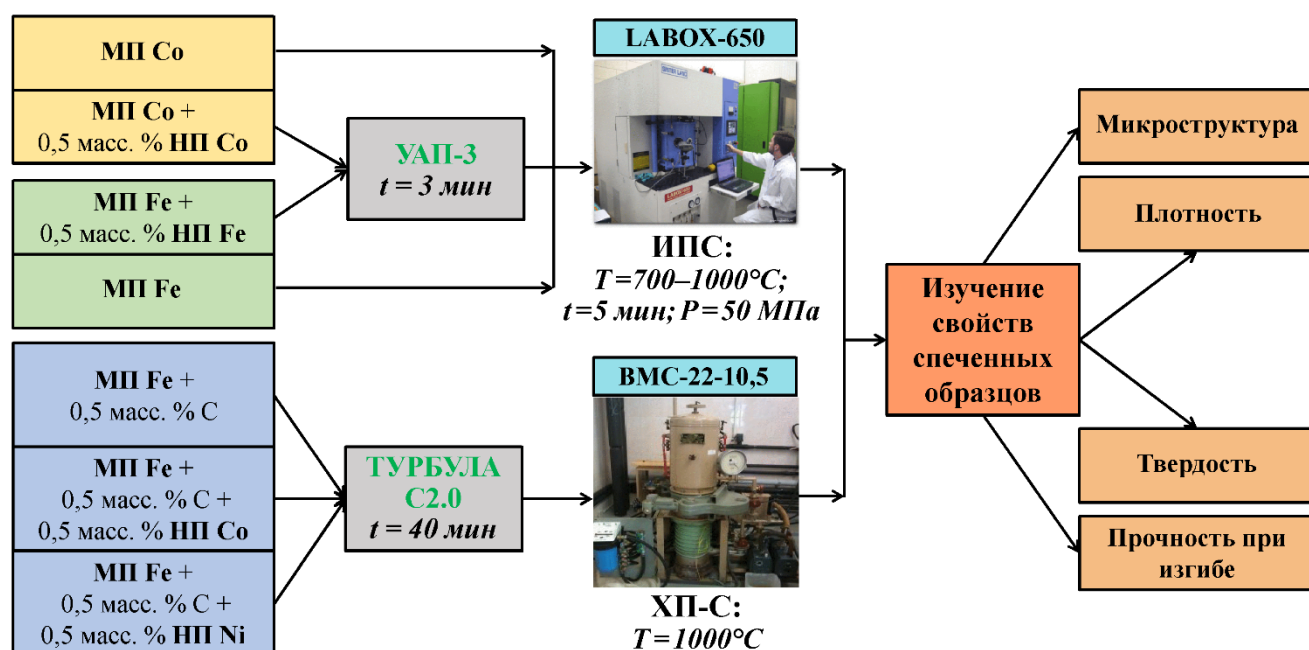


Рисунок 2.6 – Схема приготовления и исследования образцов

Спекание образцов МП Со и Fe проводили методом ИПС на установке «LABOX-650» в вакууме в температурном интервале $700-1000^\circ\text{C}$ при мощности проходящего тока $500-2500$ А. Скорость нагрева составляла $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, давление прессования – 50 МПа, время изотермической выдержки – 5 мин. 27 г образцов порошка Со и Fe загружали в матрицу с внутренним диаметром 30 мм и спекали. Температуры спекания образцов МП Со составляли $700, 800, 900$ и 1000°C , а Fe – 1000°C [116, 117]. После спекания образцы представляли собой диски диаметром 30 мм и высотой $4,2 \pm 0,1$ мм, которые были разрезаны и отполированы для дальнейшего исследования.

С целью сравнения влияния добавок НП на свойства спеченных изделий, полученных разными методами, были приготовлены три образца состава Fe + $0,5$ масс. % С с модифицированиями ($0,5$ масс. % НП Со и Ni). Перед спеканием шихты подвергались статическому холодному прессованию на гидравлическом прессе «2ПГ-125» (Россия) под давлением 450 МПа. Полученные заготовки призматической формы спекались методом ХП-С в вакуумной печи «ВМС-22-10,5» (Россия) при 1000°C в течение 1 ч.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Термогравиметрические исследования

Термоанализатор «SDT Q600» (США) позволяет одновременно проводить дифференциальный сканирующий калориметрический и термогравиметрический анализ. Чувствительность прибора составляет $\pm 0,5$ °С по температуре и $\pm 0,1$ мкг по массе, скорость нагрева – от 0,1 до 25 °С/мин [118].

2.2.2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Рентгеновским дифракционным методом были проведены фазовые и структурные исследования. Необходимые измерения были выполнены на рентгеновском дифрактометре «Дифрей 401» (Россия) при комнатной температуре на Cr-K α излучении [119].

Фазовый качественный анализ проводился согласно стандартной методике [120]. Межплоскостное расстояние было вычислено по формуле Вульфа-Брэгга:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}, (2.5)$$

где: d – межплоскостное расстояние, нм; n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, град.

Для количественного фазового анализа композиций из нескольких фаз был использован метод градуировочных кривых. Интенсивность отражений от плоскости HKL определяли интегрально согласно формуле:

$$I_{HKL} = k \cdot Q(\theta_{HKL}) \cdot F_{HKL}^2 \cdot \frac{1}{2\mu} \cdot p_{HKL} \cdot \frac{v}{V_y}, (2.6)$$

где: k – постоянная; $Q(\theta_{HKL})$ – угловой фактор; F_{HK} – структурный фактор; p_{HKL} – множитель повторяемости; V_y – объем элементарной ячейки; v – объемная доля фазы; μ – коэффициент линейного ослабления образца.

Для двухфазной смеси использовали соотношение:

$$\frac{I_{H_1K_1L_1}^1}{I_{H_2K_2L_2}^2} = k \cdot \frac{v_1}{1-v_1}, (2.7)$$

При этом коэффициент k был вычислен экспериментально, путем получения дифрактограмм приготовленных образцов с различной объемной долей первой и второй фаз или же расчетным путем.

Интенсивность пика I_{HKL} принималась равной площади пика от плоскости S . Объемную долю первой фазы определяли согласно формуле:

$$v_1 = \frac{S_1}{S_1 + k \cdot S_2}, (2.8)$$

Определение межплоскостных расстояний осуществлялось в программе «SPECTRUM». По данным рентгенофазового анализа возможно подсчитать средний размер ОКР по формуле Шеррера [121]:

$$D_{OKP} = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \Delta(2\theta)}, (2.9)$$

где: D_{OKP} – средний размер частиц, м; 0,94 – константа; λ – длина волны рентгеновского излучения, м; θ – угол дифракции, град; $\Delta(2\theta)$ – ширина рефлекса на полувысоте, рад.

2.2.3. Измерение удельной поверхности

Измерение удельной поверхности полученных образцов осуществлялось методом БЭТ на установке «NOVA 1200» (США). Данный метод заключается в адсорбции азота при низких температурах. На установке можно снимать изотермы как адсорбции, так и десорбции. Также установка позволяет измерять широкий диапазон удельных площадей (от 0,01 и вплоть до 2000 м²/г), измерять пористость (минимальный определяемый объем пор $2,2 \cdot 10^{-6}$ см³), при этом диапазон определяемых диаметров пор составляет 0,35–200 нм, минимальное разрешаемое давление – 2,133 Па. Точность измерения составляет ± 5 %.

По данным измерений удельной поверхности возможно подсчитать средний размер частиц или агрегатов по формуле [122]:

$$D_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}, (2.10)$$

где: ρ – пикнометрическая плотность, кг/м³; D_{cp} – средний размер частиц, м; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/кг.

2.2.4. Исследование магнитных свойств материалов

Исследования магнитных свойств проводили с помощью вибрационного магнитометра «Lake Shore 7410» (США). Основные характеристики вибрационного магнитометра [123]:

- Максимальное создаваемое поле 2,3 Тл;
- Возможность измерения намагниченности в диапазоне от 10^{-7} и до 10^3 А·м²/кг;
- Возможность измерения магнитных свойств образцов массой до 10 г;
- Поворотный держатель позволяет определять легкие оси намагничивания.
- Разрешение прибора на всем диапазоне измерений составляет 0,1 Э, а в диапазоне до 300 Э – 0,001 Э;
- Точность: 1 % считываемого поля или $\pm 0,05$ % от диапазона.
- Возможность термостатировать исследуемые образцы в диапазоне температур от 5,5 до 450 К;
- Разрешение прибора по температуре 0,01 К;
- Наличие вакуумной системы с турбомолекулярным насосом для создания вакуума в области образца до значений $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.;
- Возможность проводить измерения в инертной атмосфере.

2.2.5. Микроскопические исследования

2.2.5.1. Сканирующий электронный микроскоп

Исследования морфологии частиц порошка проводились на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN VEGA 3SB» (Чехия). Прибор оснащен электронной пушкой с вольфрамовым катодом и полностью управляется оператором от персонального компьютера.

Основные характеристики микроскопа [124]:

- Разрешение в режиме высокого вакуума: 3,0 нм при 30 кВ и 8,0 нм при 3 кВ;
- Разрешение в режиме переменного и низкого вакуума: 3,5 нм при 30 кВ;
- Увеличение: до 1000 кх (для изображения шириной 12 см, изменение увеличения непрерывно во всем диапазоне).

Помимо СЭМ «TESCAN VEGA 3SB», в работе использовался СЭМ «JEOL JSM-6700F» (Япония) для получения микрофотографий большего разрешения. Данный электронный микроскоп позволяет достичь разрешения не менее 1 нм при ускоряющем напряжении 0,5–30 кВ. Стандартные автоматизированные функции включают в себя автофокус, автоматический стигматор, автоматическую настройку яркости и контраста. Максимальный размер образца – до 200 мм [125].

2.2.5.2. Просвечивающий электронный микроскоп

Исследования морфологии частиц порошка проводились не только на СЭМ, но и на ПЭМ «LEO 912 AB Omega» (Германия), который предназначен для биомедицинских исследований и позволяет использовать комплексные методы оптической микроскопии для наблюдения за живыми системами, неорганическими, органическими и нано- материалами. Основные характеристики [126] микроскопа приведены ниже:

- Ускоряющее напряжение: от 60 до 120 кВ с шагом 20 кВ;
- Область освещения: от 1 до 75 мкм;
- Апертура освещения: 0,02–5 миллирадиан;
- Увеличение: 500 кх;
- Разрешение изображения: 0,2–0,34 нм;
- Разрешение по энергии неупругого рассеяния: 1,5 эВ;
- Область измерения энергии неупругого рассеяния: 0–2500 эВ.

2.2.5.3. Метод энергодисперсионной спектроскопии

Элементный анализ проводился методом ЭДС на приставке «INCA Energy 450» (Великобритания) к электронному микроскопу «TESCAN VEGA 3SB» (Чехия). Диаметр зонда при определении элементного состава составлял 300 нм, погрешность определения ± 1 %.

2.2.5.4. Оптический микроскоп

Изучение микроструктуры образцов, полученных методами ИПС и ХП-С, проводилось на оптическом микроскопе «Axio Observer D1m» (Германия). Этот микроскоп позволяет проводить исследование микроструктуры образцов с большим увеличением. Основные характеристики микроскопа [127]:

- Увеличение микроскопа: от 50× до 1000× (без конфокальных лазерных приставок и модулей «Optovar»);

- Увеличение объективов: 5×, 10×, 20×, 50×, 100× (опционально длиннофокусные, флуоресцентные, изолированные, мультииммерсионные).

2.2.6. Исследование механических свойств материалов

2.2.6.1. Измерение плотности материалов

Для измерения плотности порошков в данной работе использовался автоматический гелиевый пикнометр «Ultrapycnometer 1000» (США). В приборе имеется только одна измерительная станция. Для достижения заданной точности предусмотрено автоматическое повторение измерений. В зависимости от объема выбранной ячейки (10, 50 или 135 см³) микропроцессором автоматически подбирается объем подаваемого газа, в том числе для подготовительного процесса продувки. В комплект с оборудованием также включен набор калибровочных сфер. Вакуумная дегазация производится при помощи вакуумного насоса. Финальный отчет включает в себя рассчитанные на основе измерений данные об истинном объеме образца, его истинной плотности, а также статистику измерений.

Удаление примесей с поверхности образца осуществляется либо при помощи обдувки, либо путем продолжительной выдержки в вакууме в течение заданного времени. После очистки ячейка с образцом заполняется гелием, молекулы которого достаточно малы для того, чтобы заполнить все открытые поры образца. Далее ячейка с образцом соединяется с ячейкой известного объема, и давление в измерительной ячейке падает. По этому изменению давления можно определить объем образца и, зная его массу, определяют плотность.

Особенности пикнометра «Ultrapycnometer 1000» указаны ниже [128]:

- Объем образца: 0,1–135 см³;

- Разрешение по давлению: 0,0001 г/см³;

- Ячейки для образцов: 4,5; 20 и 135 см³;

- Большая ячейка (135 см³): точность 0,02 %, воспроизводимость 0,01 %;

- Средняя ячейка (50 см³): точность 0,03 %, воспроизводимость 0,015 %;
- Малая ячейка (10 см³): точность 0,03 %, воспроизводимость 0,015 %;
- Опционально измерительные ячейки объемами 4,5; 1,8 и 0,3 см³ с полным набором калибровочных сфер:

- Микроячейка: (4,5 см³): точность 0,1 %, воспроизводимость 0,05 %;
- Мезоячейка: (1,8 см³): точность 0,3 %, воспроизводимость 0,15 %;
- Наноячейка: (0,3 см³): точность 1 %, воспроизводимость 0,5 %.

2.2.6.2. Измерение твердости материалов

Микротвердость полученных образцов определялась при помощи установки «TUKON 1102» (Германия). В данной установке твердость материала определяется по размеру отпечатка, который оставляет под нагрузкой алмазный индентор в виде пирамиды, стороны которой сходятся под углом 136 ° к вершине. Индентор вдавливается в поверхность образца при заданной нагрузке, а размер отпечатка определяется при помощи оптического микроскопа. По отношению нагрузки Р к площади поверхности полученного отпечатка можно вычислить твердость по Виккерсу. Преимуществами этого метода измерения твердости являются использование только одного типа индентора для определения твердости любого образца, а также отсутствие деформаций в алмазном инденторе ввиду его высокой твердости. Установка позволяет проводить измерения при нагрузке в диапазоне от 0,01 до 9,8 Н и времени выдержки от 5 до 99 с. Определение площади отпечатка производится путем измерений линейных размеров отпечатка при помощи объектива, обладающего увеличением в 100 раз и разрешением в 0,01 мкм.

Технические характеристики микротвердомера [129]:

- Измерение твердости по шкалам Виккерса и Кнупа;
- Нагрузки: 10, 25,50, 100, 200, 300, 500, 1000 (2000) грамм-сил;
- Время действия нагрузки, с: от 5 до 99.

Помимо микротвердомера «TUKON 102», в работе использовался твердомер «ТР 5006 М» (Россия) для измерения твердости металлов и сплавов, пластмасс, графитов и металлографитов по СТ СЭВ 137-74, фанеры, прессованной древесины и других материалов по методу Роквелла.

Технические характеристики твердомера «ТР 5006 М»:

- Диапазон измерения твердости по методу Роквелла:
- шкала А: от 70 до 88 HRA;
- шкала В: от 25 до 100 HRB;
- шкала С: от 20 до 70 HRC;

- испытательные нагрузки предварительная: 98,07 Н;
- общие, по методу Роквелла: 588,4; 980,7; 1471 Н.

2.2.6.3. Измерение прочности при изгибе

Для испытания на трехточечный изгиб использовали плоские образцы длиной ~30 мм и толщиной ~3 мм, которые вырезали из композитов методом прецизионной резки на станке «ISOMET 4000» (Германия). Поверхности образцов перед испытанием подвергали шлифовке и полировке. Испытание проводили на универсальной испытательной машине «INSTRON 5966» (Швейцария). Расстояние между опорами составляло 24 мм (рисунок 2.7). Использовали по 2 образца каждого состояния. Строили кривые деформации, по которым определяли значение напряжения до образования трещины, соответствующее спаду нагрузки.



Рисунок 2.7 – Универсальная испытательная машина «INSTRON 5966»

Предел прочности при изгибе можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_u = \frac{3 \cdot l \cdot P_{\max}}{2 \cdot b \cdot h^2}, (2.11)$$

где: σ_u – предел прочности при изгибе, МПа; P_{\max} – наибольшая нагрузка на образец, Н; l – расстояние между опорами, мм; b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм.

Особенности оборудования указаны ниже [130]:

- Диапазон измерения нагрузки: 1:500 (т. е. динамометрический датчик используется от 0,2 % до 100 % его номинального значения без потери точности);
- Точность измерения нагрузки: 0,4 % от измеренного значения;
- Частота синхронной регистрации данных: 1 кГц.

ГЛАВА 3. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и магнитные свойства нанопорошков Fe, Co и Ni

Свойства НМ существенно зависят от размеров их структурных составляющих. При уменьшении размеров НЧ роль квантового размерного эффекта возрастает, что обуславливает изменение таких свойств материала, как температура плавления, реакционная и каталитическая способность, параметры кристаллической решетки, прочность, пластичность, теплопроводность, оптические и магнитные характеристики и т.д. Таким образом, управление размерными характеристиками является эффективным инструментом для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Несмотря на многостадийность, химико-металлургический метод получения НП, реализованный в лабораторных условиях, позволяет получать широкий спектр порошков с заданными фазовым и химическим составом, узким распределением частиц по размерам, относительно низким содержанием кислорода и т. д. Наибольшее влияние на дисперсность конечного продукта оказывают температура и время водородного восстановления НП. Образующиеся в ходе восстановления оксидов водородом НЧ металлов стремятся уменьшить поверхностную энергию и коагулируют друг с другом. Данный процесс является нежелательным, т.к. приводит к существенному росту НЧ и их агрегированию и, следовательно, к ухудшению свойств материала. В работах [131, 132] на примере железа была показана эффективность применения ПАВ на стадии осаждения для повышения дисперсности конечных продуктов. Добавки определенных ПАВ в заданных количествах позволяют увеличить удельную поверхность НП в 2–3 раза. В работах [131, 132] был предложен механизм действия ПАВ на стадии осаждения. Авторы полагают, что наличие ПАВ в растворе на стадии осаждения способствует уменьшению межфазного натяжения, вследствие чего уменьшается размер критического зародыша. Кроме того, ПАВ адсорбируются на поверхности новой гидроксидной фазы и тем самым препятствуют росту НЧ и их агрегированию. Вопрос по возможному загрязнению конечных НП добавленными на стадии осаждения ПАВ остался не раскрытым. Кроме того, представляет интерес проверить действие ПАВ, показавших высокую эффективность на Fe, Co и Ni, которые входят в так называемую триаду железа.

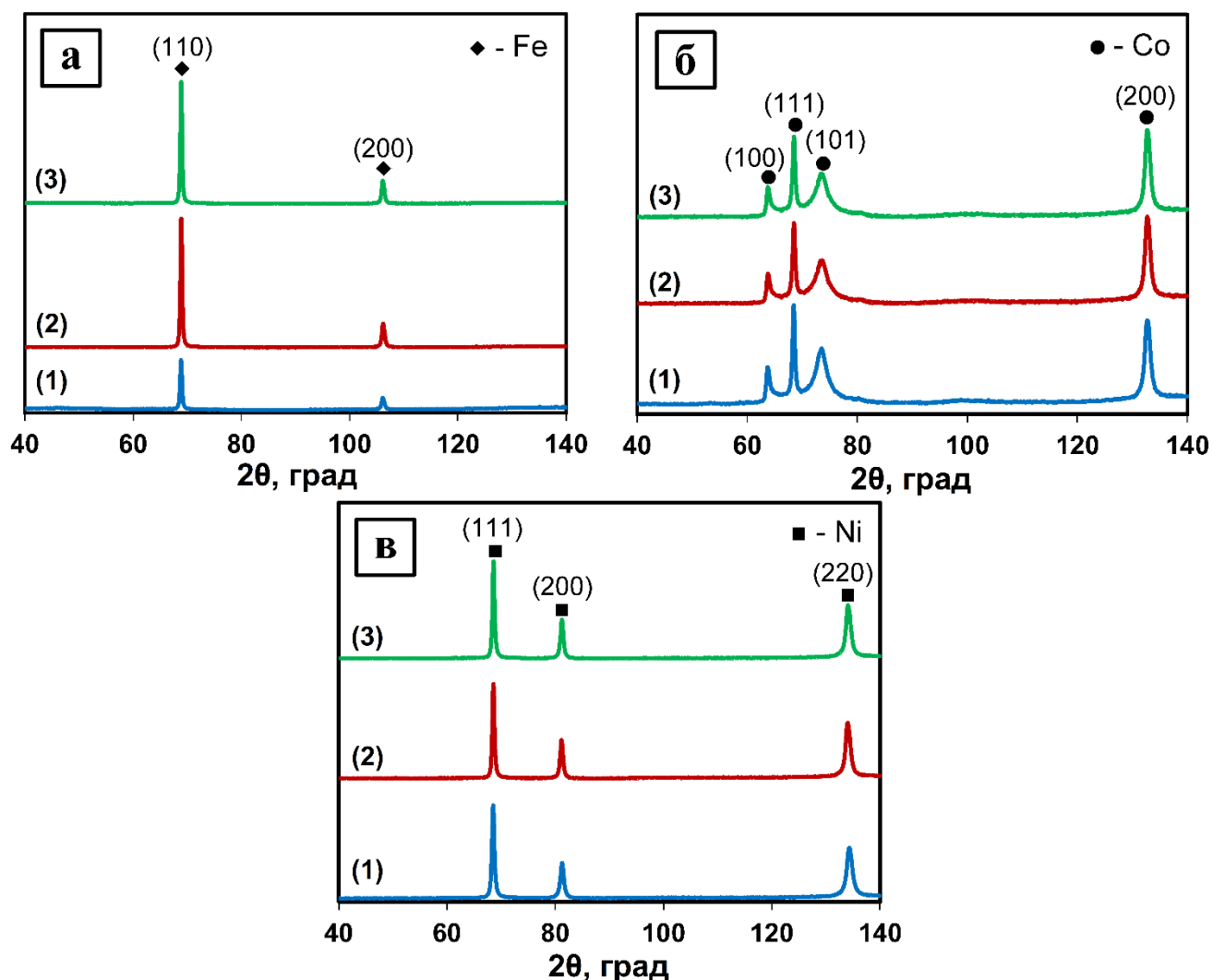
НП на основе Fe, Co и Ni являются одними из самых распространенных наноматериалов и находят применение в металлургии, катализе, медицине, электронике, технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и т. д. [133-135]. Благодаря магнитным свойствам данные металлы в нанодисперсном виде имеют перспективы использования для создания постоянных магнитов в качестве магнитомягкой фазы в обменносвязанных композитах, а также функциональных магнитных композиционных материалов, например, металлполимерных.

Магнитные свойства являются структурно-чувствительными и зависят не только от состава и структуры материалов, но и от размерных характеристик. Модель конечных размеров, созданная много десятилетий назад, дала количественную зависимость ферромагнитных свойств от размеров ферромагнетика [136]. Однако, несмотря на большое количество работ в выбранной области [137-141], вопрос влияния добавок ПАВ в ходе получения на дисперсность, состав и магнитные свойства нанопорошков также недостаточно изучен.

Целью данной главы являлось исследование влияния добавок ПАВ на дисперсность и морфологию НП Fe, Co и Ni и определение параметров, позволяющих получать максимально дисперсные НП при минимальной температуре восстановления, а также нахождение взаимосвязи между дисперсностью получаемых НП с их магнитными свойствами.

3.1. Изучение фазового и элементного составов нанопорошков Fe, Co и Ni

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.1) образцы НП Fe, Co и Ni являются однофазными и представляют собой модификации ОЦК-Fe, ГЦК-Co и ГПУ-Ni.

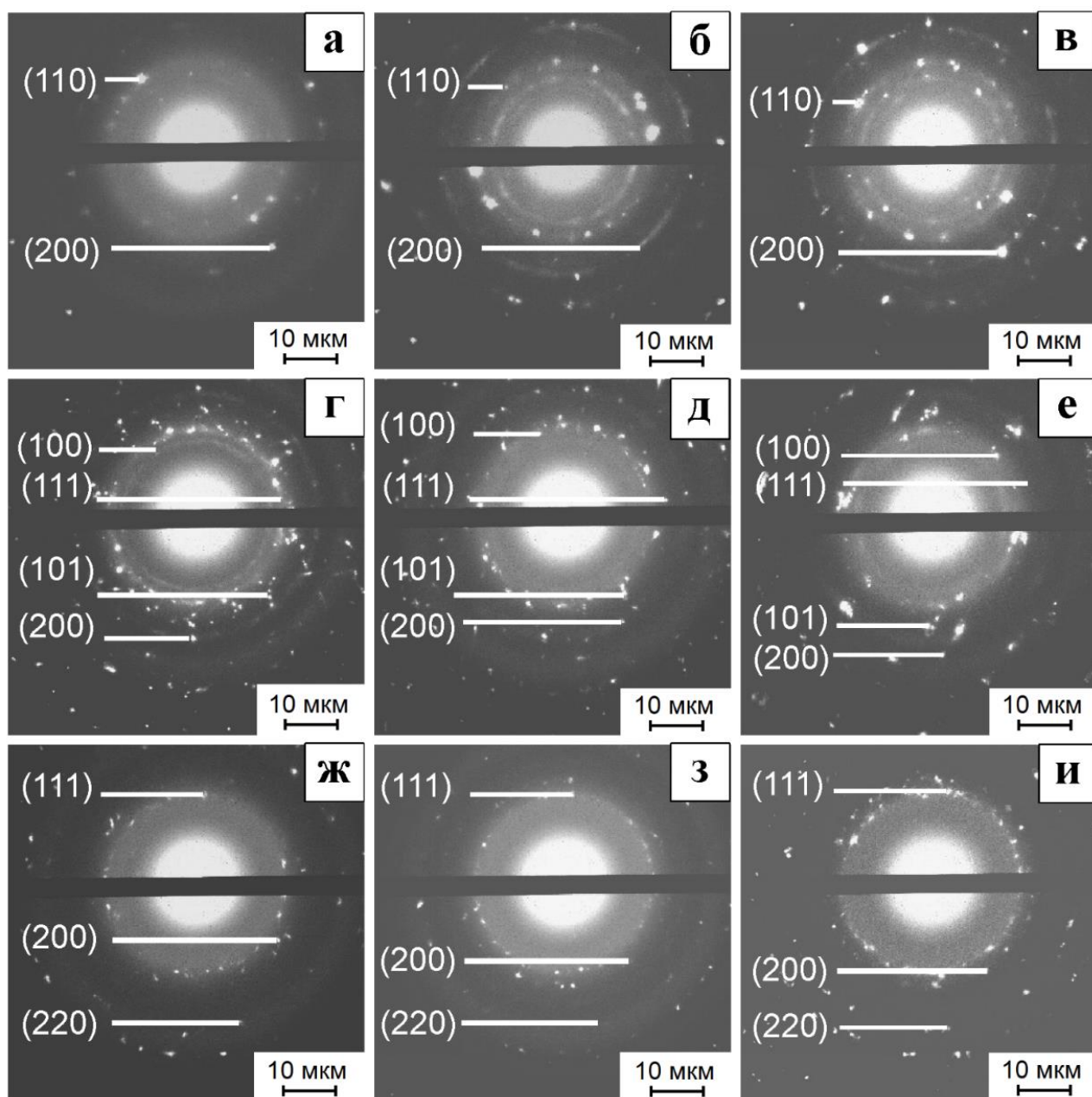


а) Fe; б) Co; в) Ni;

без ПАВ (1); с 0,1 масс. % ДСН (2); с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂ (3)

Рисунок 3.1 – Результат рентгенофазового анализа образцов, полученных при разных условиях

Дифракционные картины, полученные на ПЭМ методом электронной дифракции выбранной области (рисунок 3.2), подтверждают выводы о структуре полученных порошков, сделанные по данным рентгенофазового анализа. Наличие резких дифракционных пятен указывает на кристаллическую природу НЧ. Следов наличия ПАВ в образцах или их влияния на рентгенограммы или дифракционные картины не обнаружено.



а) Fe без ПАВ; б) Fe с 0,1 масс. % ДСН; в) Fe с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2 ;
 г) Co без ПАВ; д) Co с 0,1 масс. % ДСН; е) Co с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2 ;
 ж) Ni без ПАВ; з) Ni с 0,1 масс. % ДСН; и) Ni с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2

Рисунок 3.2 – Дифракционные картины нанодисперсных образцов

По данным элементного состава образцов, полученным методом ЭДС (таблица 3.1), можно сделать однозначный вывод об отсутствии остатков ДСН на поверхности НП, т. к. следов серы не обнаружено. Наличие на поверхности остатков ЭДТА- Na_2 является маловероятным. Высокое содержание углерода в образцах объясняется использованием углеродной подложки и не может свидетельствовать о наличии или отсутствии остатков ПАВ.

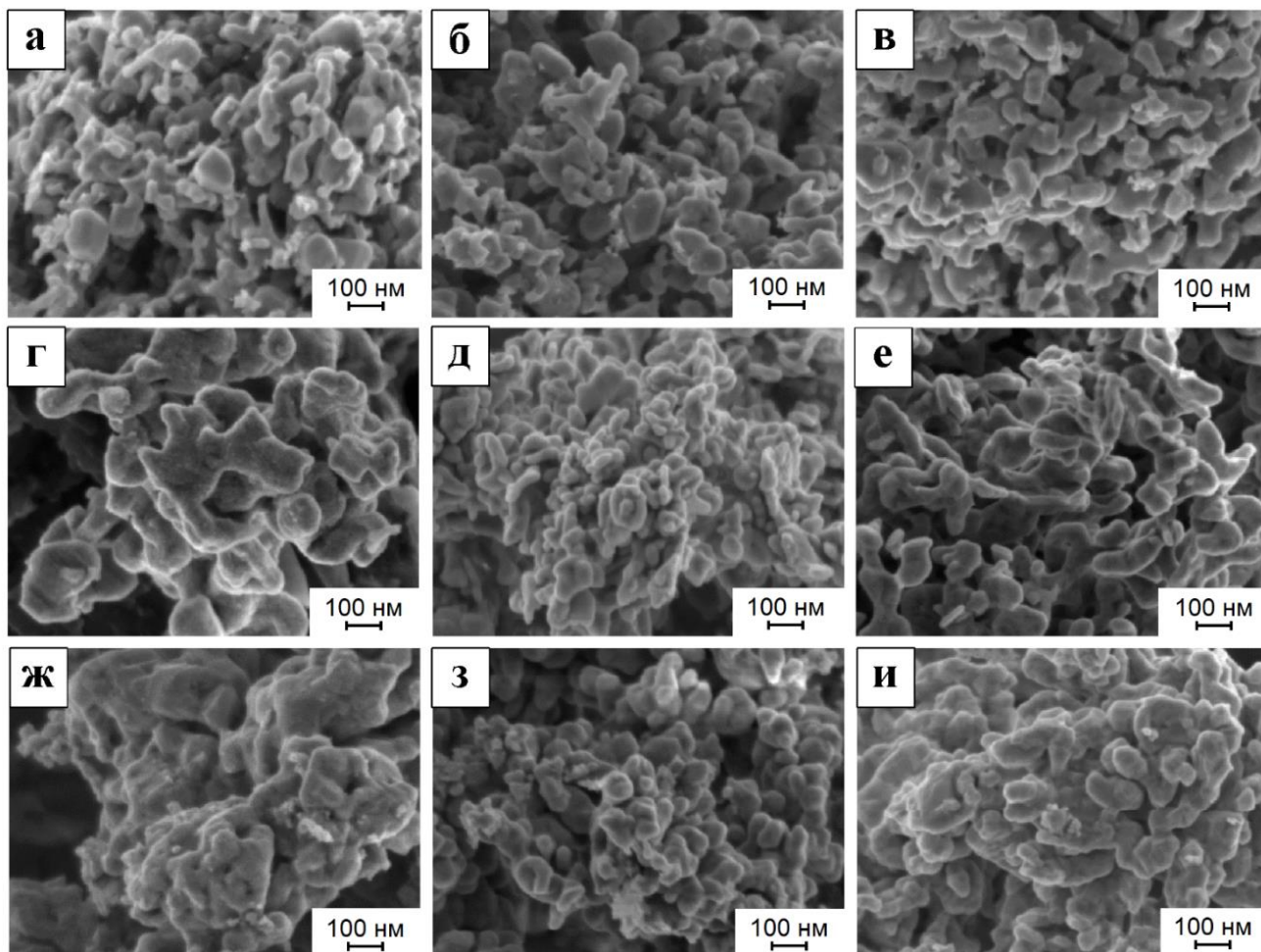
Таблица 3.1 – Результаты определения элементного состава методом ЭДС

Образец	Условие получения	Элементный состав, масс. %					
		Fe	Co	Ni	O	C	Другие
НП Fe	без ПАВ	91,5	–	–	3,9	3,5	1,1
	с 0,1 масс. % ДСН	93,2	–	–	4,0	2,2	0,6
	с 0,1 масс. % ЭДТА-Na ₂	91,1	–	–	3,6	4,4	0,9
НП Co	без ПАВ	–	85,9	–	5,9	7,5	0,7
	с 0,1 масс. % ДСН	–	90,8	–	2,6	5,6	1,0
	с 0,1 масс. % ЭДТА-Na ₂	–	89,7	–	3,6	6,1	0,6
НП Ni	без ПАВ	–	–	93,8	0,9	4,8	0,5
	с 0,1 масс. % ДСН	–	–	96,6	0,7	2,4	0,3
	с 0,1 масс. % ЭДТА-Na ₂	–	–	97,8	0,5	1,4	0,3

Ввиду того, что в ходе процесса пассивации на поверхности НП образуется защитная оксидная пленка, в составе порошков всегда имеется значительное содержание кислорода. Согласно расчетам, при среднем диаметре отдельной НЧ 50 нм и толщине оксидной пленки MeO 5 нм содержание кислорода должно составлять около 3 масс. %. Из представленных в таблице 3.1 данных видно, что наименьшим количеством кислорода 0,5–0,9 масс. % характеризуются НП Ni. В НП Fe содержится 3,6–4 масс. % кислорода, что можно считать несколько повышенным, но близким к нормальным значениям. Содержание кислорода в НП Co составило 2,6–5,9 масс. %, что говорит о более высокой восприимчивости НП Co к окислению по сравнению с НП Fe и Ni.

3.2. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию нанопорошков Fe, Co и Ni

Определение размерных характеристик НП является достаточно трудоемкой задачей, т. к. требует применения сразу нескольких исследовательских методик. Ввиду разных физических основ измерений, все методики дают разные значения среднего размера частиц. Принято считать, что обобщение результатов, полученных с применением не менее трех различных методов, позволяет получить относительно достоверную информацию о размере исследуемых НЧ. Для определения дисперсности частиц в работе использовали четыре метода: СЭМ, ПЭМ, рентгеновскую дифрактометрию и определение удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота. Морфологию НП исследовали методами СЭМ и ПЭМ (рисунки 3.3 и 3.4).



а) Fe без ПАВ; б) Fe с 0,1 масс. % ДСН; в) Fe с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂;
 г) Co без ПАВ; д) Co с 0,1 масс. % ДСН; е) Co с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂;
 ж) Ni без ПАВ; з) Ni с 0,1 масс. % ДСН; и) Ni с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂

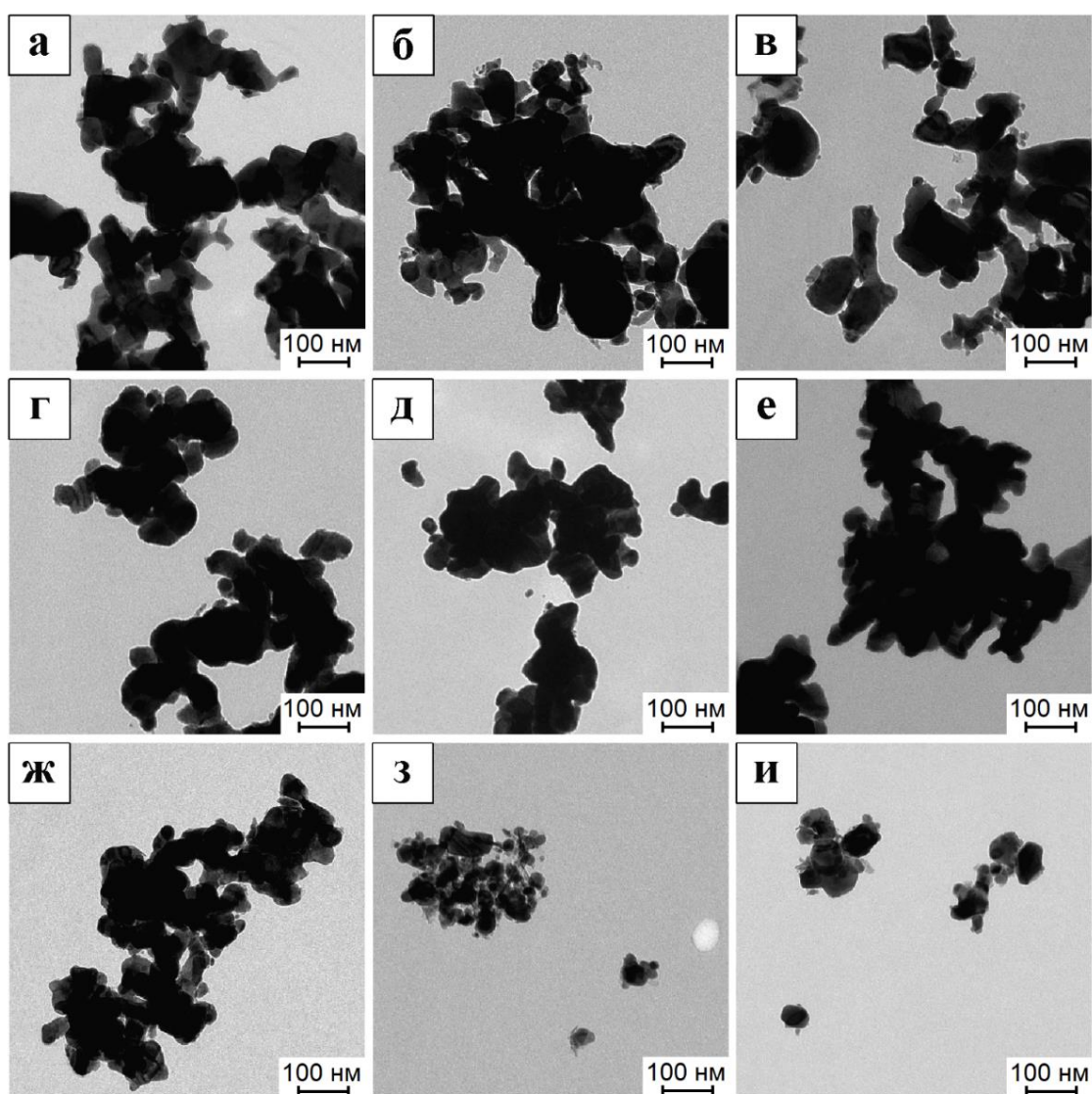
Рисунок 3.3 – СЭМ-микрофотографии нанодисперсных образцов

Сравнение СЭМ-микрофотографий (рисунок 3.3) позволяет определить сходство и некоторые различия полученных НП Fe, Co и Ni. Размер частиц всех исследованных порошков составляет менее 100 нм. В образцах НП Co и Ni, полученных без применения ПАВ, встречаются частицы более 100 нм, но их количество относительно невелико. Частицы всех образцов собраны в плотные агрегаты. Форма частиц НП Fe и Ni округлая и близка к сферической. Большая часть частиц НП Co имеет округлую форму, но встречаются частицы с ярко выраженной огранкой. Кроме частиц округлой и ограненной формы на фото видны диски или чешуйки.

Добавки ПАВ во всех рассматриваемых случаях не приводят к существенному изменению морфологии частиц, но их средний размер уменьшается. Кроме того, суммарная площадь мест контактов частиц, полученных с использованием стабилизирующих добавок, оказывается заметно ниже по сравнению с образцами, полученными без их применения. На

микрофотографиях чистых образцов (рисунки 3.3 а, г, ж) видны сформированные перешейки. Это говорит о том, что большая часть частиц находится во второй стадии спекания и разделить их механическими или физическими методами не представляется возможным. Применение ПАВ на стадии осаждения позволяет значительно сократить долю перешейков и тем самым сохранить возможность разделения большей части частиц друг от друга в случае необходимости.

На рисунке 3.4 представлены ПЭМ-микрофотографии НП Fe, Co и Ni, которые подтверждают и дополняют ранее сделанные выводы.



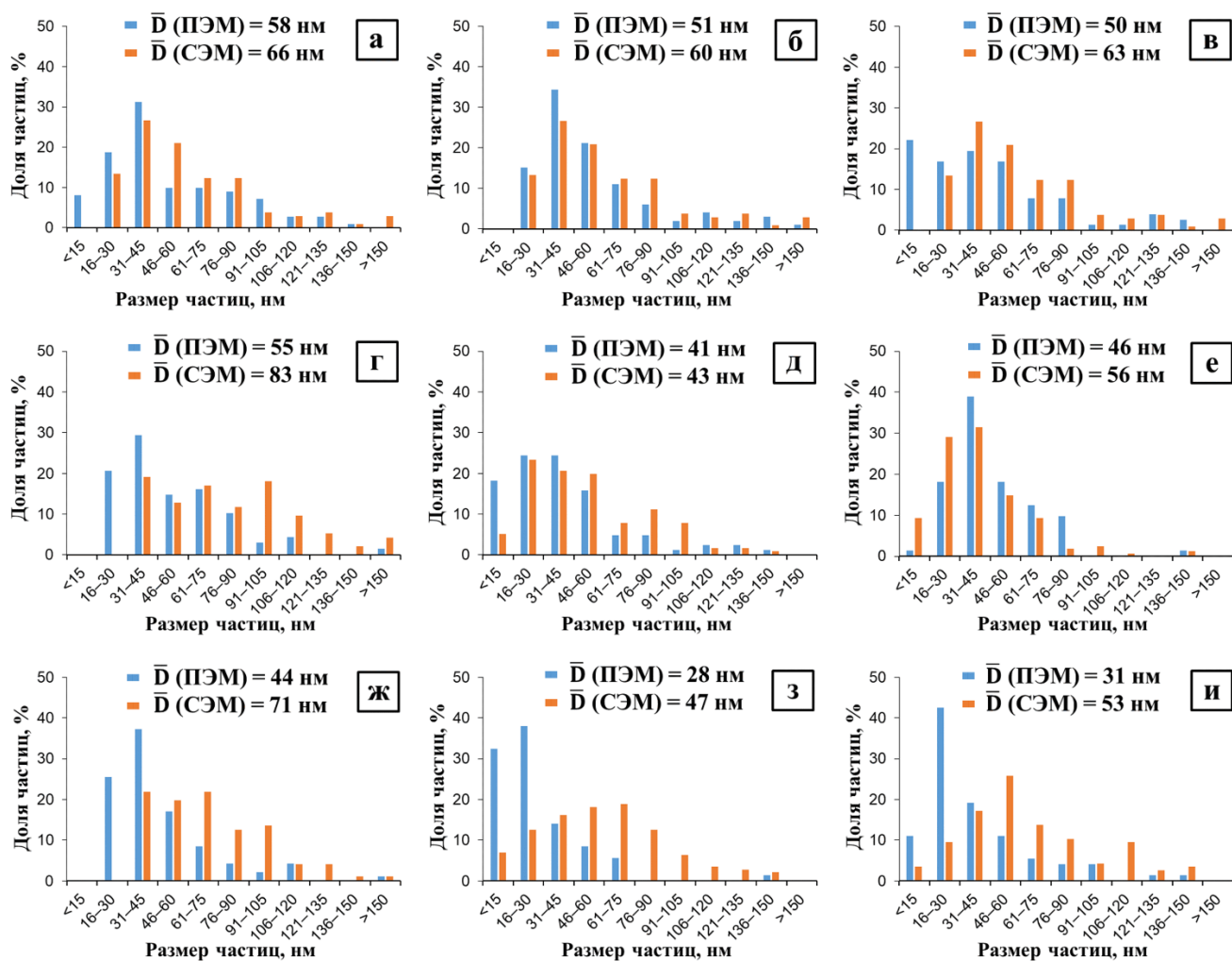
а) Fe без ПАВ; б) Fe с 0,1 масс. % ДСН; в) Fe с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2 ;
г) Co без ПАВ; д) Co с 0,1 масс. % ДСН; е) Co с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2 ;
ж) Ni без ПАВ; з) Ni с 0,1 масс. % ДСН; и) Ni с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2

Рисунок 3.4 – ПЭМ-микрофотографии нанодисперсных образцов

На ПЭМ-микрофотографиях (рисунок 3.4) имеются темные области, которые являются плотными агрегатами частиц, и их не удалось просветить электронным пучком. Однако имеется достаточно много хорошо просвеченных областей для анализа. В отличие от данных СЭМ, на ПЭМ-фото более четко видны границы частиц, межчастичные поры и перешейки. Применение ПАВ позволяет существенно снизить размеры НЧ. Особенно это видно на образцах НП Ni. Доля межчастичных пор у всех НП, полученных с использованием стабилизаторов, много выше, чем у чистых образцов. Полученные данные дают возможность сделать предположение, что добавленные на стадии осаждения ПАВ покидают поверхность гидроксидов на этапе промывки. Согласно работам [131, 132], удельная поверхность гидроксидов, полученных в присутствии ПАВ, в среднем в 2–3 раза выше, чем у осажденных без стабилизаторов. В работе [9] на примере железа была показана взаимосвязь между размером частиц исходных гидроксидных прекурсоров с дисперсностью конечных продуктов. Применение более дисперсных гидроксидов приводит к формированию НП с более высокой удельной поверхностью. Таким образом, результатом применения ПАВ является значительное уменьшение размеров частиц гидроксидов, что впоследствии приводит к формированию более дисперсных частиц. Результаты работы позволяют утверждать, что данное наблюдение справедливо как для НП Fe, так для Co и Ni.

По данным СЭМ- и ПЭМ-микрофотографий были построены гистограммы распределений частиц по размерам (рисунок 3.5). Из представленных гистограмм видно, что распределения частиц большинства полученных образцов можно описать нормальной функцией. Близкое к бимодальному распределение наблюдается только у образца Co, полученного без применения ПАВ (рисунок 3.5 г). Все полученные распределения частиц по размерам нельзя назвать узкими. В большинстве случаев имеются ярко выраженные пики на гистограммах распределений, и более 90 % всех частиц лежит в диапазоне до 100 нм. Таким образом, образцы НП Fe, Co и Ni характеризуются некими средними распределениями частиц по размерам.

Отличия распределений по данным СЭМ и ПЭМ могут быть объяснены тем, что на ПЭМ-микрофотографиях видны более мелкие частицы. Разница значений средних размеров частиц для НП Fe и Co составляет 15 и 22 % соответственно. Для НП Ni данная разница существенно выше и составляет 40 %. Это говорит о том, что для получения достоверной информации при исследовании НП Ni использование метода ПЭМ более предпочтительно.



- а) Fe без ПАВ; б) Fe с 0,1 масс. % ДСН; в) Fe с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂;
 г) Co без ПАВ; д) Co с 0,1 масс. % ДСН; е) Co с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂;
 ж) Ni без ПАВ; з) Ni с 0,1 масс. % ДСН; и) Ni с 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂

Рисунок 3.5 – Распределение частиц по размерам по результатам обработки СЭМ- и ПЭМ-микрофотографий

В таблице 3.2 приведены все рассчитанные размерные характеристики НП Fe, Co и Ni. Применение ПАВ на стадию осаждения позволило повысить значения удельной поверхности всех рассматриваемых порошков. Согласно полученным результатам, для НП Fe и Ni нет особой разницы, какой ПАВ применять. В зависимости от применяемого сурфактанта $S_{уд}$ НП Fe и Ni увеличивается в 1,7–2,2 и 2,1–2,2 раза соответственно.

В случае НП Co больший эффект удалось достигнуть при применении ДСН в качестве ПАВ на стадию осаждения. Значение $S_{уд}$ НП Co увеличилось в 3 раза, в то время как в случае применения ЭДТА-Na₂ происходит увеличение удельной поверхности всего в 1,5 раза.

При проведении сравнения средних размеров частиц (таблица 3.2), полученных по данным измерения $S_{уд}$ ($D_{БЭТ}$) и СЭМ-микрофотографий ($D_{СЭМ}$), можно отметить, что $D_{БЭТ}$ для

всех НП, полученных без ПАВ, всегда больше $D_{СЭМ}$. Обратная закономерность наблюдается для НП, полученных с использованием ПАВ. Усреднение по всем значениям позволяет обнаружить, что средний размер частиц по данным СЭМ всего на 5 % меньше, чем по данным измерения удельной поверхности. Усредненный размер частиц, полученный из данных ПЭМ-микрофотографий ($D_{ПЭМ}$), оказывается на 25–30 % ниже по сравнению с $D_{БЭТ}$ и $D_{СЭМ}$. Данный факт объясняется большими возможностями метода ПЭМ для исследования мелких частиц.

В таблице 3.2 представлены средние значения ОКР, рассчитанные из уширений рентгеновских линий по методике Шеррера. Из представленных данных можно сделать вывод, что для заданной температуры восстановления при одинаковом времени обработки НП Fe, Co и Ni характеризуются равновесным значением размера ОКР. Средний размер ОКР для НП Fe выше, чем для НП Co и Ni, из-за более высокой температуры восстановления. Сопоставление значений ОКР с $D_{ПЭМ}$ позволяет предположить, что НЧ Fe и Ni преимущественно состоят из отдельных ОКР. В отличие от Fe и Ni, НЧ Co преимущественно состоят из двух ОКР.

Таблица 3.2 – Размерные характеристики нанопорошков Fe, Co и Ni

Образец	Условие получения	$S_{уд}, м^2/г$	$D_{БЭТ}, нм$	$D_{СЭМ}, нм$	$D_{ПЭМ}, нм$	ОКР, нм
НП Fe	без ПАВ	8,5	90	66	58	37
	с 0,1 масс. % ДСН	14,5	53	60	51	38
	с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2	18,6	41	63	50	39
НП Co	без ПАВ	7,0	96	83	55	19
	с 0,1 масс. % ДСН	20,7	33	43	41	19
	с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2	10,3	65	56	46	19
НП Ni	без ПАВ	6,9	98	71	44	26
	с 0,1 масс. % ДСН	15,2	44	47	28	29
	с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2	14,6	46	53	31	28

3.3. Закономерности влияния дисперсности нанопорошков Fe, Co и Ni на их магнитные свойства

В качестве образцов сравнения магнитных свойств были использованы чистые МП Fe марки ПЖР.3.100.30, Co марки ПК-1у и Ni марки ПНЭ-1. Перед проведением исследований все МП выдерживали при температуре 500 °С в токе водорода в течение часа с целью удаления образовавшихся при хранении оксидов. Микрофотографии МП и распределения частиц по размерам по данным СЭМ представлены на рисунке 3.6.

На рисунке 3.7 представлены петли гистерезиса НП Fe, Co и Ni порошков микронного размера. Размерные характеристики порошков двух серий и их магнитные свойства приведены в таблице 3.3.

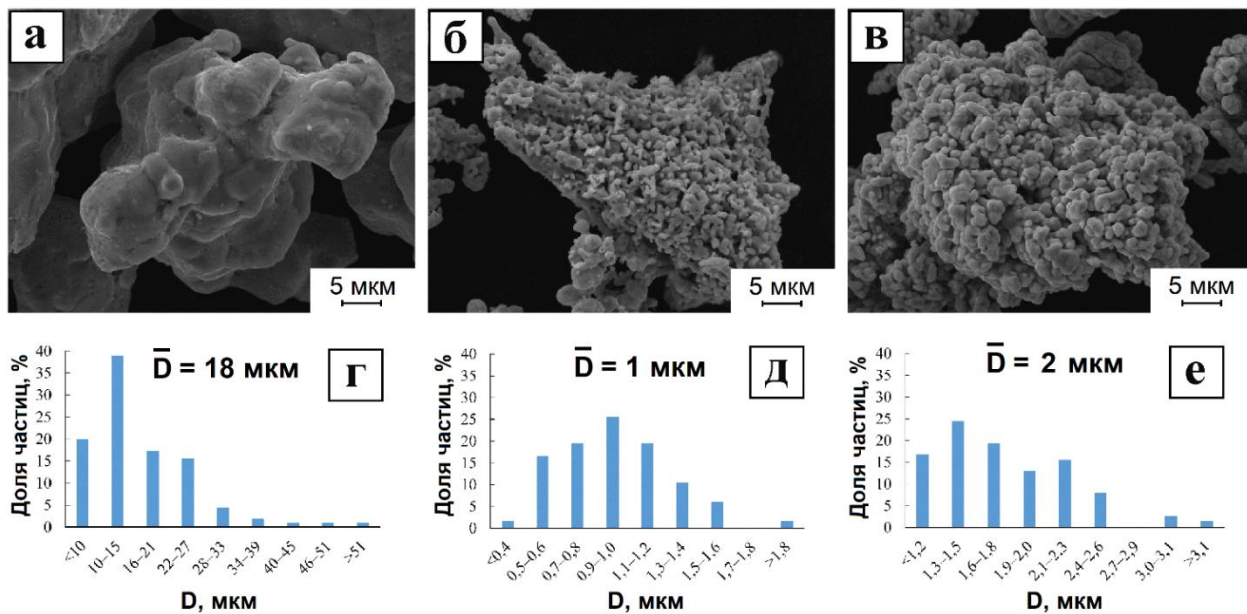
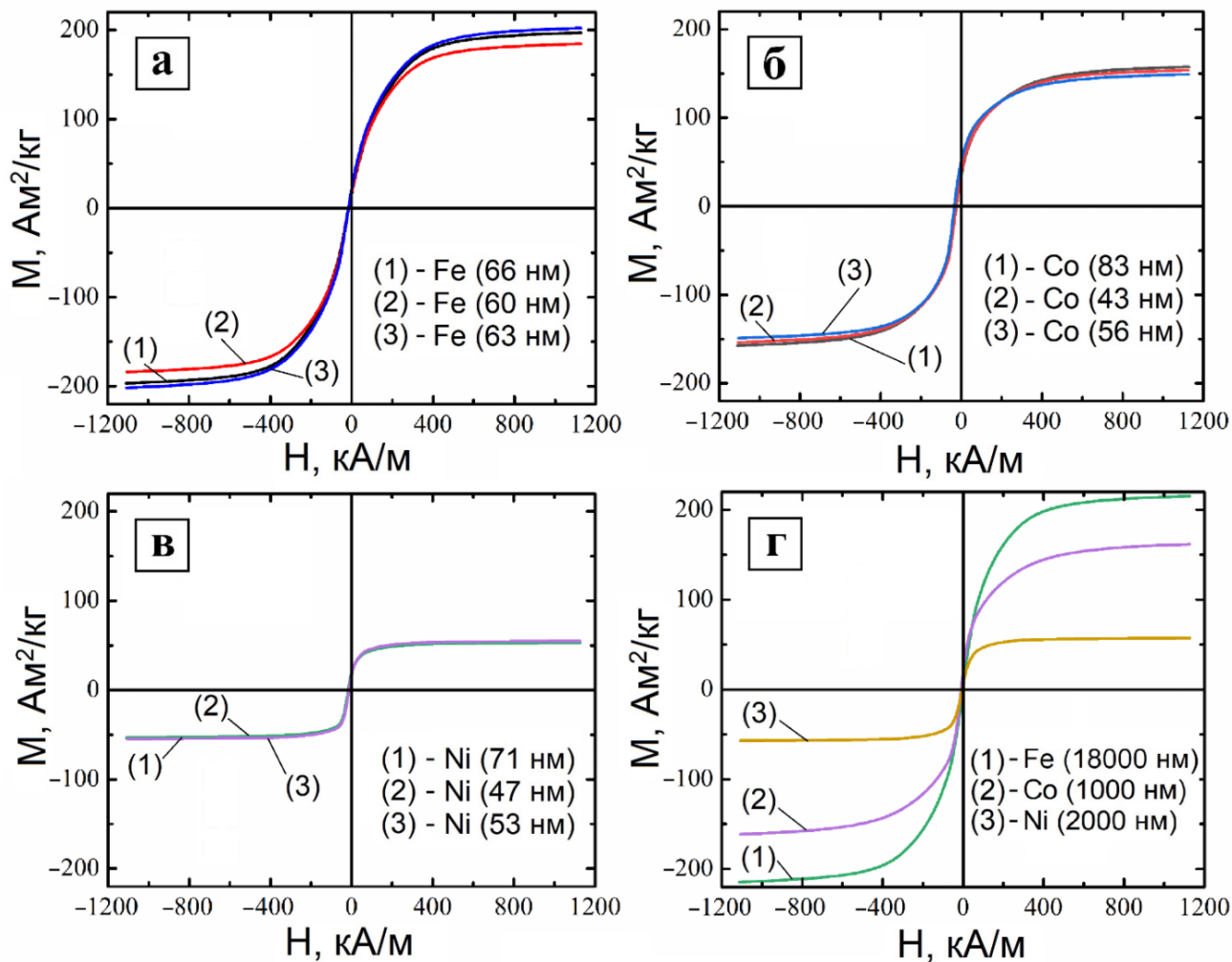


Рисунок 3.6 – СЭМ-микрофотографии (а, б, в) и распределения частиц по размерам (г, д, е) микронных порошков Fe (а, г); Co (б, д); Ni (в, е)



а) НП Fe; б) НП Co; в) НП Ni, г) МП Fe, Co и Ni

Рисунок 3.7 – Петли гистерезиса магнитных металлических порошков на основе Fe, Co и Ni

Таблица 3.3 – Магнитные свойства металлических порошков Fe, Co и Ni с различной дисперсностью

Образец	$D_{СЭМ}$, нм	M_S , $A \cdot m^2/kg$	H_C , кА/м	M_R , $A \cdot m^2/kg$
Fe	60	184	15,2	19
	63	202	15,8	21
	66	197	15,4	17
	95	193	11,2	9
	110	196	10,1	12
	187	197	7,6	11
	18000 (18 мкм)	215	1,6	3
Co	43	154	25,9	39
	56	149	34,1	52
	83	158	24,7	38
	86	143	34,2	69
	92	154	27,9	53
	122	156	25,1	64
	1000 (1 мкм)	162	9,9	20
Ni	47	53	16,6	19
	53	55	13,1	15
	66	49	12,8	16
	71	54	15,0	18
	79	52	10,8	15
	265	54	10,2	18
	2000 (мкм)	57	5,5	6

Из таблицы 3.3 видно, что независимо от условий получения НП Fe обладают наибольшими значениями величины намагниченности насыщения M_S , а НП Ni – наименьшими. НП Co характеризуются наибольшими значениями коэрцитивной силы H_C и остаточной намагниченности M_R по сравнению с Fe и Ni. Все образцы металлических НП обладают магнито-полутвердыми свойствами. Значения магнитных величин M_S , H_C , M_R находятся в пределах 49–202 $A \cdot m^2/kg$, 7,6–34,2 кА/м, 9–69 $A \cdot m^2/kg$, соответственно.

Следует отметить, что при переходе в наносостояние обычно наблюдается снижение намагниченности насыщения частиц за счет поверхностных эффектов, связанных с разориентацией магнитных моментов граничных атомов, а также окислением поверхностного слоя НЧ. Намагниченность НП, полученных в данной работе, обусловленная особенностями синтеза, близка к значениям для микронных образцов, что делает их перспективными в практическом плане.

На рисунке 3.8 представлены зависимости коэрцитивной силы H_C от размера частиц для синтезированных НП Fe, Co и Ni. Выявленные закономерности изменения магнитных свойств в

зависимости от дисперсности нанопорошков Fe, Co и Ni соответствуют ранее разработанным моделям [136]. В частности, на зависимостях для кобальта при размере частиц выше значения, характерного для суперпарамагнитного состояния, наблюдается максимум, отвечающий критическому размеру однодоменности для данного ферромагнитного материала $d_C = 50\text{--}70$ нм [142]. На зависимостях для Fe и Ni наблюдается резкий рост значения коэрцитивной силы до максимального значения, соответствующего однодоменному состоянию данного магнетика, согласно зависимости $1/D$ (пунктирные линии на графике).

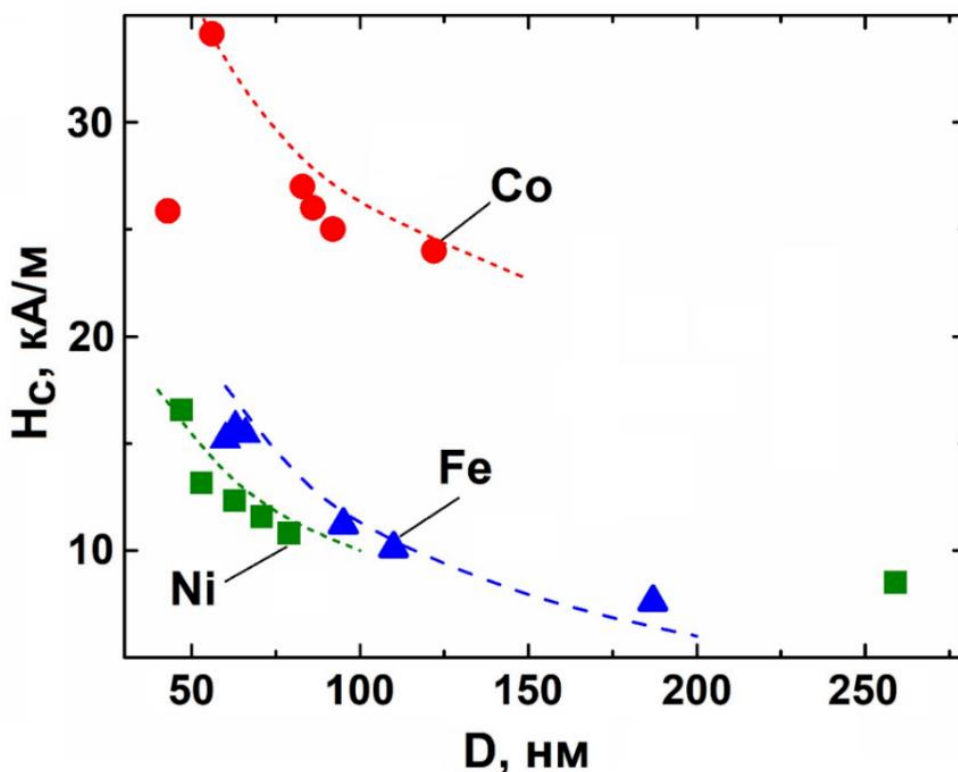


Рисунок 3.8 – Зависимости коэрцитивной силы от размера частиц для НП Fe, Co и Ni.
Пунктирные линии соответствуют зависимостям $H_C (1/D)$

3.4. Вывод по главе 3

Установлено, что применение различных классов ПАВ в количестве 0,1 масс. % на стадию осаждения позволяет в 1,5–3 раза увеличить удельную поверхность восстановленных НП Fe, Co и Ni. В случае Co ДСН показывает более высокую эффективность по сравнению с ЭДТА- Na_2 .

Предложен механизм действия ПАВ, который заключается в уменьшении критического радиуса зародыша новой гидроксидной фазы, а также в препятствии росту и агрегированию частиц за счет адсорбции на их поверхности.

По данным ЭДС анализа следов ПАВ в конечных продуктах не обнаружено. Увеличение дисперсности НП Fe, Co и Ni связано по большей части с особенностями восстановления НП в тонких слоях и установленными ранее закономерностями зависимости дисперсности восстановленных НП от дисперсности гидроксидных прекурсоров.

Определены размерные характеристики НП Fe, Co и Ni с помощью четырех методик. Проведено сопоставление полученных данных между собой и условиями получения НП. Выявленные закономерности позволяют более четко регулировать свойства конечных продуктов – НП Fe, Co и Ni в ходе их получения химико-металлургическим методом.

Химико-металлургическим методом получены НЧ с диаметром, близким к критическому размеру однодоменного состояния для каждого материала. Определены закономерности влияния размерных характеристик НП Fe, Co и Ni на их магнитные свойства.

Установлено, что намагниченность насыщения НП Fe, Co и Ni приближается к значениям микронных образцов, что делает их перспективными в практическом плане. Значения магнитных величин M_s , H_c , M_R НП Fe, Co, Ni находятся в пределах 49–202 $A \cdot m^2/kg$, 7,6–34,2 кА/м, 9–69 $A \cdot m^2/kg$, соответственно.

ГЛАВА 4. Исследование процессов, протекающих в ходе металлизации Fe-Co-Ni нанокompозиций, фазового состава и магнитных свойств образующихся соединений

В настоящее время исследования и разработка новых магнитных материалов являются одним из наиболее перспективных научных направлений. Регулярно проводятся непрерывные исследования по совершенствованию свойств магнитных материалов. Магнитные материалы по величине коэрцитивной силы можно разделить на несколько групп: мягкие магнитные, твердые магнитные и материалы с промежуточной коэрцитивностью, которые относятся к классу полутвердых материалов [143]. Основными областями применения магнитных материалов являются магнитоуправляемые устройства (тормоза, муфты, натяжители), релейные магниты, магнитные держатели инструментов, магнитные патроны, флип-знаки, сенсорные магниты, магнитные мешалки и датчики уровня [144].

В свою очередь, переходные 3D-металлы широко используются для получения магнитных гибридных композитов, в том числе на основе нанодисперсных компонентов [145, 146]. Из-за высокой площади поверхности нанодисперсных частиц и их малого размера по сравнению с длиной электронного пути их физические свойства существенно отличаются от массивных материалов [147]. В результате наноматериалы с размерами структурных элементов, близкими к размерам одного домена, обладают отличными магнитными характеристиками [148].

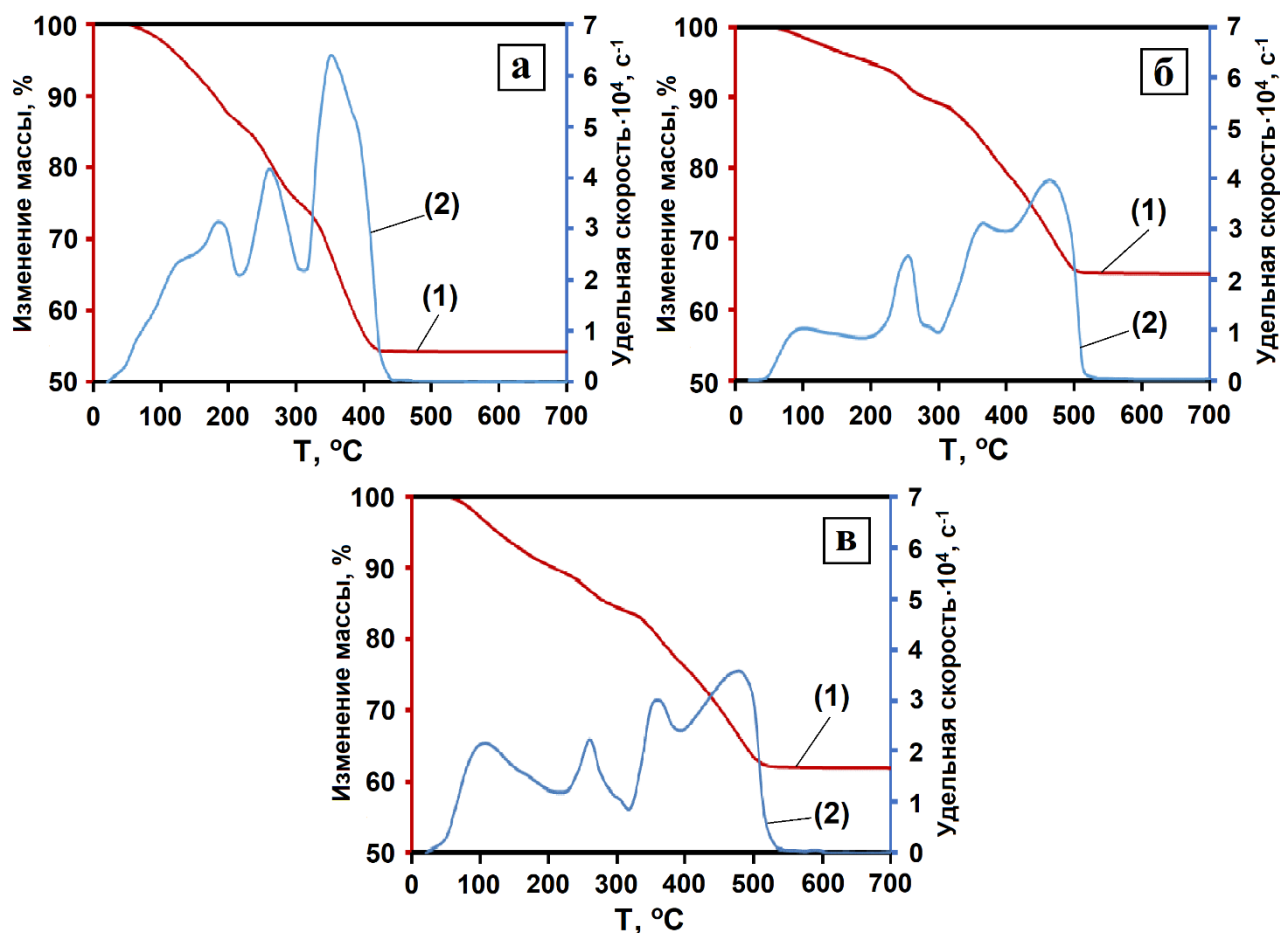
Кроме того, до сих пор свойства системы Fe-Co-Ni не изучены должным образом. Магнитные нанопорошки обладают очень высоким потенциалом применения в качестве нанодисперсных наполнителей новых функциональных композиционных материалов, таких как полимер-связанные магниты (магнитопласты), магнитные покрытия, каучуки, краски, клеи и др. [149]. Магнитопластики обладают высокой коммерческой привлекательностью для создания различных деталей, электронных элементов и устройств с полутвердыми магнитными свойствами благодаря низким затратам на их обработку, способности создавать гибкие и растягивающиеся детали, детали сложной формы, высокой коррозионной стойкости и т. д. Кроме того, магнитные нанопорошки являются отличными поглотителями электромагнитных волн благодаря своей высокой площади поверхности [150]. Радиопоглощающие материалы используются для обеспечения электромагнитной совместимости электронных устройств, защиты компьютерных систем обработки информации от несанкционированного доступа, защиты биологических объектов от электромагнитного излучения и т. д. Решающую роль в таких композиционных материалах играет нанодисперсный магнитный наполнитель. Таким образом, разработка методов получения таких материалов, обеспечивающих контролируемые магнитные свойства, является важнейшей научно-технической задачей.

Далее можно управлять характеристиками наноразмерных магнитных материалов, изменяя размер, форму, состав и структуру нанокomпозиций в определенных пределах [145, 146, 151-153]. В свою очередь, не все методы получения нанопорошков позволяют контролировать их свойства в процессе производства. Метод химического осаждения нанокomпозиций полностью отвечает предъявляемым требованиям. Несмотря на многоступенчатость, этот метод позволяет контролировать свойства продукта на каждом этапе его производства. Таким образом, метод позволяет получать химически чистые нанопорошки с заданным составом, формой и дисперсностью [154, 155].

Целью данной главы являлось изучение особенностей синтеза кислородсодержащих Fe-Co-Ni нанокomпозиций методом химического осаждения с последующей металлизацией в токе водорода, а также исследование влияния температуры восстановления и химического состава на фазовое состояние, структуру, гранулометрический состав и магнитные свойства синтезированных Fe-Co-Ni нанокomпозиций.

4.1. Фазообразование Fe-Co-Ni нанокomпозиций в ходе металлизации в токе водорода

С целью установления последовательности превращений, происходящих в ходе металлизации в токе водорода, были проведены термогравиметрические исследования (рисунок 4.1). Результаты анализа ТГ-кривых представлены в таблице 4.1.



а) Fe-Co-Ni; б) 3Fe-Co-Ni; в) 5Fe-Co-Ni;

изменение массы (1); удельная скорость (2)

Рисунок 4.1 – ТГ-кривые металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций в токе водорода со скоростью нагрева 10 °C/мин

Расшифровка пиков была относительно сложной задачей из-за пересечения пиков разных этапов. Применение метода экстраполяции, а также обобщение ранее полученных данных [156, 157] при анализе ТГ-кривых металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций в токе водорода, позволило выделить пять этапов.

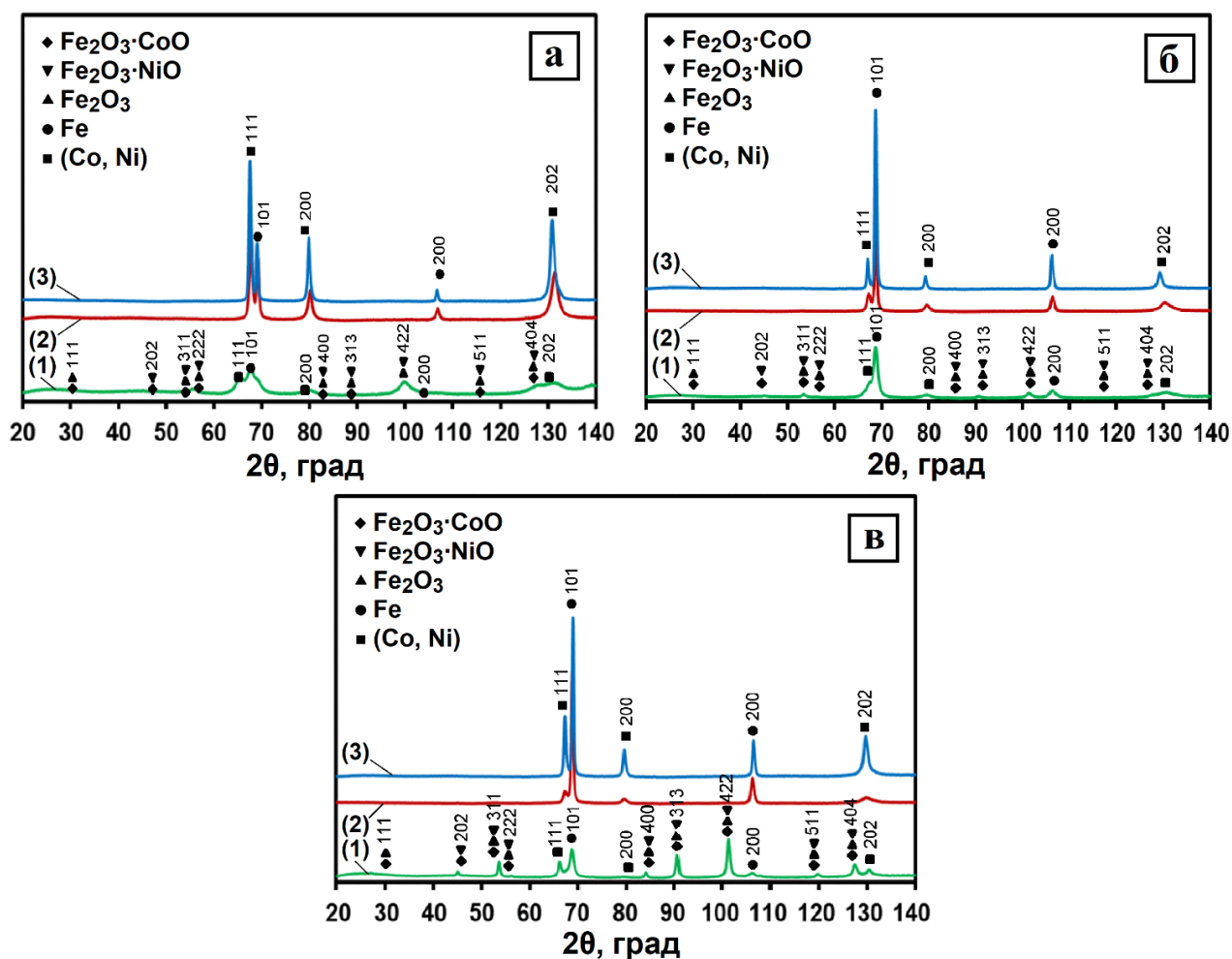
На первом этапе в интервале температур 25–130 °C происходит удаление адсорбированной влаги в количестве 2,3–4,8 масс. %. Убыль массы на втором этапе в интервале температур 130–210 °C соответствует процессам разложения структурной H₂O. На третьем

этапе протекают процессы разложения гидроксидов в интервале 210–310 °С, этот этап частично совпадает с четвертым, на котором протекает параллельное восстановление оксидов NiO, CoO и Fe₂O₃, и до Ni, Co и Fe₃O₄ соответственно [158, 159]. Температурный интервал протекания четвертого этапа может быть определен весьма условно как 310–400 °С. Пятый этап соответствует восстановлению Fe₃O₄ до Fe и находится в температурном интервале 360–540 °С. Процесс восстановления Fe-Co-Ni полностью завершается при 440 °С, что на 100 °С ниже по сравнению с образцами на составы 3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni. Это возможно объяснить образованием разного количества промежуточных шпинельных фаз Fe₂O₃·NiO и Fe₂O₃·CoO в процессе металлизации, что подтверждается данными рентгенофазового анализа образцов, выдержанных в токе водорода в течение 1 ч при температуре 300 °С (рисунок 4.2 а).

Оксиды никеля и кобальта имеют более низкие температуры восстановления, чем оксиды железа. Таким образом, разложение шпинели приводит к активации восстановления оксида железа. Увеличение содержания железа приводит к стабилизации оксидов железа, которые обычно восстанавливаются в интервале температур 400–540 °С, эти значения для металлизации образцов на состав 3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni на ТГ-кривых сдвигаются в область высоких температур.

Таблица 4.1 – Результаты ТГ-анализа полученных гидроксидных осадков в токе водорода

Образец		Fe-Co-Ni	3Fe-Co-Ni	5Fe-Co-Ni
ΔT , °С		25–700	25–700	25–700
1-й этап	ΔT_1 , °С	25–130	25–130	25–130
	T_{m1} , °С	121	112	108
	$V_{m1} \cdot 10^4$, с ⁻¹	2,3	1,0	2,2
2-й этап	ΔT_2 , °С	130–210	130–200	130–210
	T_{m2} , °С	181	152	155
	$V_{m2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	2,5	0,9	1,7
3-й этап	ΔT_3 , °С	210–300	200–300	210–310
	T_{m3} , °С	257	253	260
	$V_{m3} \cdot 10^4$, с ⁻¹	4,1	2,4	2,2
4-й этап	ΔT_4 , °С	300–360	300–400	310–400
	T_{m4} , °С	348	362	365
	$V_{m4} \cdot 10^4$, с ⁻¹	6,4	3,1	3,0
5-й этап	ΔT_5 , °С	360–440	400–540	400–540
	T_{m5} , °С	379	468	470
	$V_{m5} \cdot 10^4$, с ⁻¹	4,8	4,0	3,5
Аннотация: ΔT – общий диапазон температур процесса, °С; $\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3, \Delta T_4, \Delta T_5$ – температурные диапазоны этапов, °С; $T_{m1}, T_{m2}, T_{m3}, T_{m4}, T_{m5}$ – температуры с максимальной удельной скорости этапов, °С; $V_{m1}, V_{m2}, V_{m3}, V_{m4}, V_{m5}$ – максимальная удельная скорость этапов, °С				



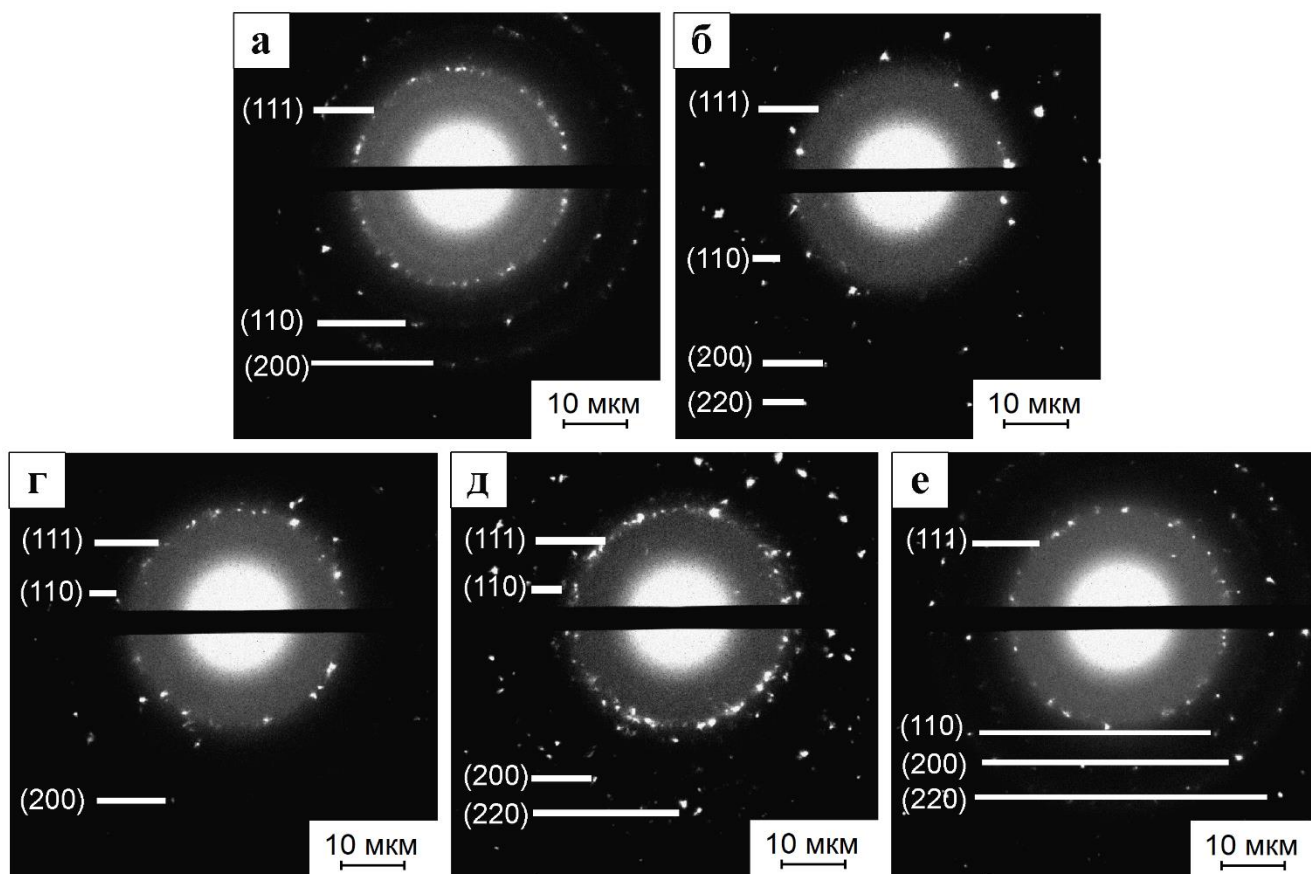
а) Fe-Co-Ni; б) 3Fe-Co-Ni; в) 5Fe-Co-Ni;

$T_B = 300\text{ }^\circ\text{C}$ (1); $T_B = 400\text{ }^\circ\text{C}$ (2); $T_B = 500\text{ }^\circ\text{C}$ (3)

Рисунок 4.2 – Результаты рентгенофазового анализа Fe-Co-Ni нанокomпозиций

Кислородсодержащие нанокomпозиции Fe-Co-Ni, 3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni восстанавливались в водородной среде при температурах 300, 400 и 500 °C. Как уже было сказано выше, образцы, восстановленные при 300 °C, содержат оксидные фазы, что соответствует результатам ТГ. Образцы после восстановления при 400 и 500 °C содержат металлические фазы.

Дифракционные картины Fe-Co-Ni нанокomпозиций (рисунок 4.3) подтверждают сделанные выше выводы по фазовому составу. Из полученных данных можно сделать вывод, что с повышением температуры степень кристалличности Fe-Co-Ni нанокomпозиций увеличивается.



а) Fe-Co-Ni / $T_B = 300^\circ\text{C}$; б) Fe-Co-Ni / $T_B = 500^\circ\text{C}$;

в) Fe-Co-Ni / $T_B = 400^\circ\text{C}$; г) 3Fe-Ni-Co / $T_B = 400^\circ\text{C}$; д) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 400^\circ\text{C}$

Рисунок 4.3 – Дифракционные картины Fe-Co-Ni нанокomпозиций, восстановленных при различных температурах

Определенная с использованием данных термогравиметрии и рентгеновской дифракции последовательность процессов, протекающих при металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций представлена на рисунке 4.4.

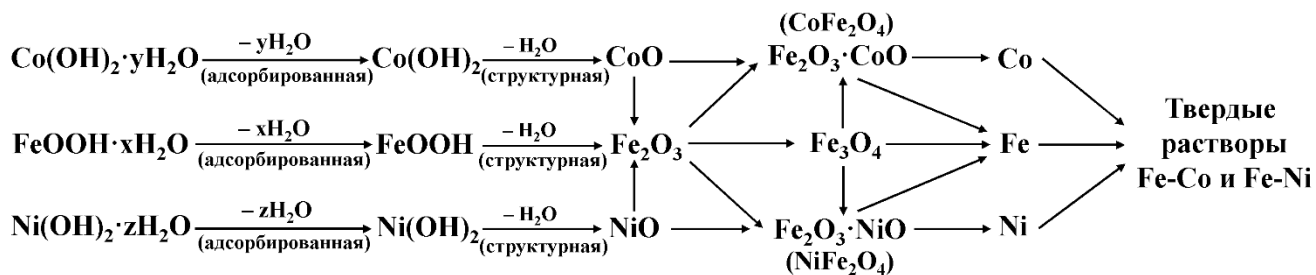
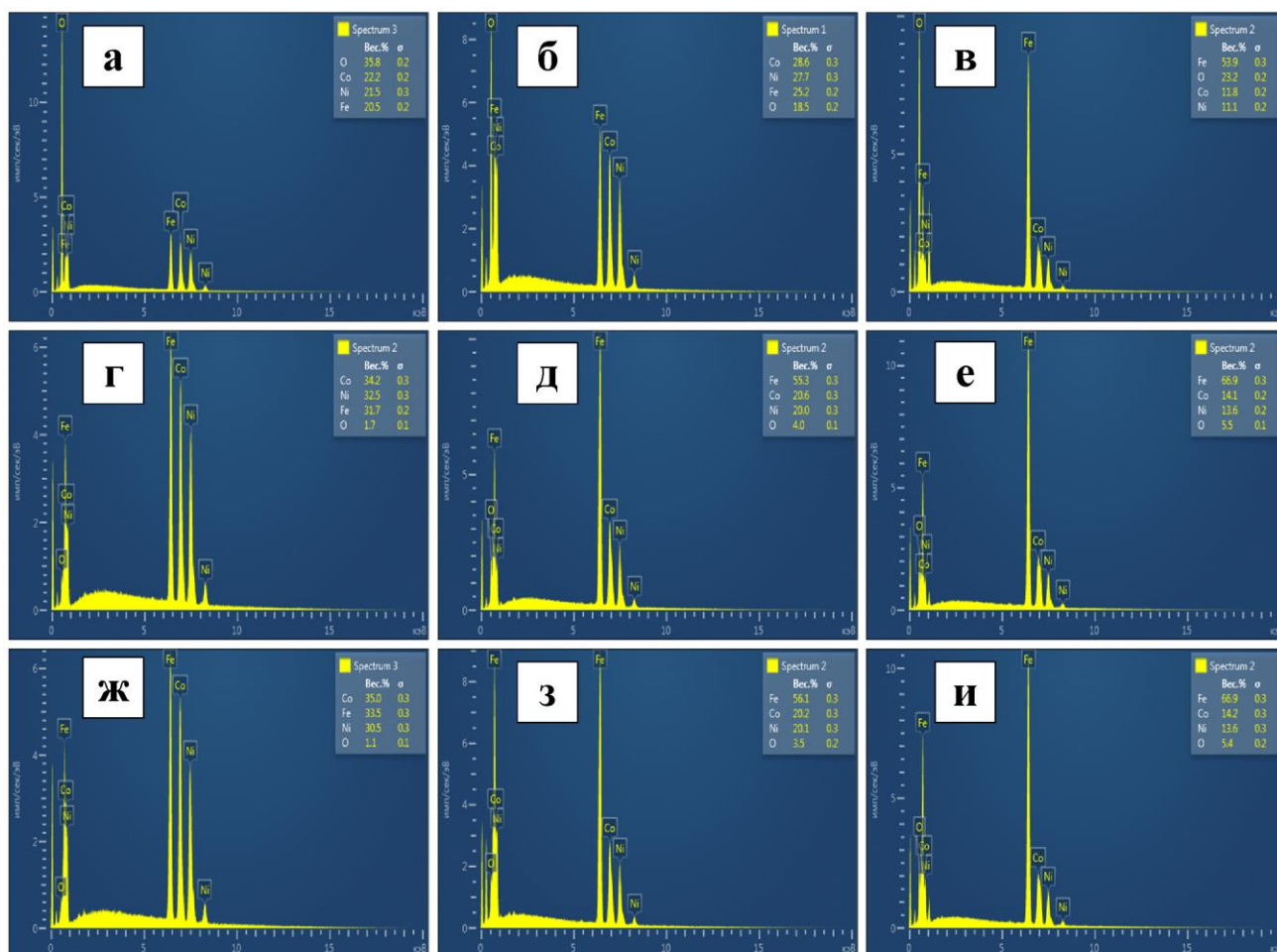


Рисунок 4.4 – Схема превращений в Fe-Co-Ni нанокomпозициях при металлизации в интервале температур 300–500 °C

4.2. Результаты исследования состава Fe-Co-Ni нанокomпозиций методом энергодисперсионной спектроскопии

Результаты определения элементного состава методом ЭДС представлены на рисунке 4.5 и в таблице 4.2.



а) Fe-Co-Ni / $T_B = 300^\circ\text{C}$; б) 3Fe-Co-Ni / $T_B = 300^\circ\text{C}$; в) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 300^\circ\text{C}$;
 г) Fe-Co-Ni / $T_B = 400^\circ\text{C}$; д) 3Fe-Co-Ni / $T_B = 400^\circ\text{C}$; е) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 400^\circ\text{C}$;
 ж) Fe-Co-Ni / $T_B = 500^\circ\text{C}$; з) 3Fe-Co-Ni / $T_B = 500^\circ\text{C}$; и) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 500^\circ\text{C}$

Рисунок 4.5 – Результаты определения элементного состава методом ЭДС

Таблица 4.2 – Результаты определения элементного состава методом ЭДС

Образец	Т _в , °С	Элементный состав, масс. %				
		Fe	Co	Ni	O	Другие
Fe-Co-Ni	300	20,5	22,2	21,5	35,8	0
3Fe-Co-Ni		25,2	28,6	27,7	18,5	0
5Fe-Co-Ni		53,9	11,8	11,1	23,2	0
Fe-Co-Ni	400	31,7	34,2	32,5	1,6	0
3Fe-Co-Ni		55,3	20,6	20	4,1	0
5Fe-Co-Ni		66,9	14,1	13,6	5,4	0
Fe-Co-Ni	500	33,5	35,0	30,5	1,0	0
3Fe-Co-Ni		56,1	20,2	20,1	3,6	0
5Fe-Co-Ni		66,9	14,2	13,6	5,3	0

Все наноконпозиции содержат кислород в разном количестве. Результаты были преобразованы в данные для чистых металлов с целью упрощения сравнения. Как упоминалось выше, фактическое содержание металла хорошо согласуется с расчетным. Количество кислорода в образце Fe-Co-Ni, восстановленном при 300 °С, составило 18,5–35,8 масс. %, а количество кислорода в образцах, восстановленных при 400 и 500 °С, составило 1,0–5,4 масс. % согласно элементному составу, определенному методом ЭДС. Это объясняется тем фактом, что наноконпозиции фактически восстанавливаются при 400 и 500 °С, т. к. железо имеет самую высокую оптимальную температуру восстановления 400 °С по сравнению с кобальтом и никелем, поэтому процесс восстановления происходил при температурах >400 °С, и полученные продукты содержали наименьшее количество кислорода. Наноконпозиции после восстановления были пассивированы жидким азотом, поэтому на их поверхности имеется тонкий оксидный слой, допускается содержание кислорода около 5 %.

4.3. Рентгеноструктурный анализ Fe-Co-Ni наноконпозиций

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний (таблица 4.3) были рассчитаны параметры решеток твердых растворов Fe-Co (ОЦК решетка) и Fe-Ni (ГЦК решетка) с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера [160].

Установлено, что для образцов наноконпозиций, восстановленных при 300 и 400 °С, с повышением содержания железа период решетки ОЦК- и ГЦК-твердых растворов увеличивается. В работах [161-163] авторы выявили зависимость величины периода кристаллической решетки твердых растворов в наноструктурных системах Fe-Co-Ni и Fe-Co-Ni/C. Показано, что в данных системах композиций период решетки ОЦК- и ГЦК-твердых растворов увеличивается с увеличением содержания железа и кобальта, в то же время он падает с ростом содержания никеля. Это хорошо согласуется с полученным нами результатом в

данной работе. Следует отметить, что при данном составе нанокomпозиций температура восстановления не оказывает значительного влияния на изменение величины периода кристаллической решетки твердых растворов.

Таблица 4.3 – Периоды решеток и состав твердых растворов Fe-Co и Fe-Ni

Образец	T _B , °C	Период решетки a, нм		Содержание Co в ОЦК фазе, ат. %	Содержание Ni в ГЦК фазе, ат. %.
		ОЦК	ГЦК		
Fe-Co-Ni	300	–	0,3555	–	74,5
3Fe-Co-Ni		0,2864	0,3568	30	62
5Fe-Co-Ni		0,2870	–	~ 20	–
Fe-Co-Ni	400	0,2854	0,3554	52	74,5
3Fe-Co-Ni		0,2864	0,3569	30	62
5Fe-Co-Ni		0,2868	0,3577	15	60
Fe-Co-Ni	500	0,2856	0,3563	48	63
3Fe-Co-Ni		0,2865	0,3586	25	31
5Fe-Co-Ni		0,2860	0,3580	40	59

Для образцов нанокomпозиций, полученных восстановлением при 500 °C, зависимость величины периода решетки твердых растворов от состава обладает экстремальным характером, максимальное значение периода решетки (a = 0,2865 нм для ОЦК-растворов, a = 0,3586 нм для ГЦК-растворов) наблюдается при соотношении числа атомов железа, кобальта, никеля, равном 3:1:1. Дальнейшее повышение содержания железа в композициях (достигается соотношение атомов железа, кобальта, никеля 5:1:1) приводит к понижению величины периода решетки твердых растворов до 0,2860 нм для ОЦК-растворов и 0,3580 нм для ГЦК-растворов. Это можно объяснить тем, что в отличие от нанокomпозиций, восстановленных при 300 и 400 °C, при получении образцов тройной системы Fe-Co-Ni восстановлением при 500 °C с увеличением содержания железа доли атомов Co и Ni в ОЦК- и ГЦК-фазах сначала понижаются, а затем растут, т. е. их изменение в данном случае имеет экстремальный характер.

По изменению значений периодов решеток твердых растворов Fe-Co на основе ОЦК решетки α -Fe и Fe-Ni на основе ГЦК решетки Ni [164] был оценен состав формирующихся фаз твердых растворов (рисунок 4.6). Из таблицы 4.3 видно, что с увеличением добавок железа составы двух твердых растворов Fe-Co и Fe-Ni также изменяются в сторону увеличения содержания железа. Исключением является образец 3Fe-Co-Ni 500 °C, где в обоих твердых растворах содержится гораздо больше железа по сравнению с другими образцами.

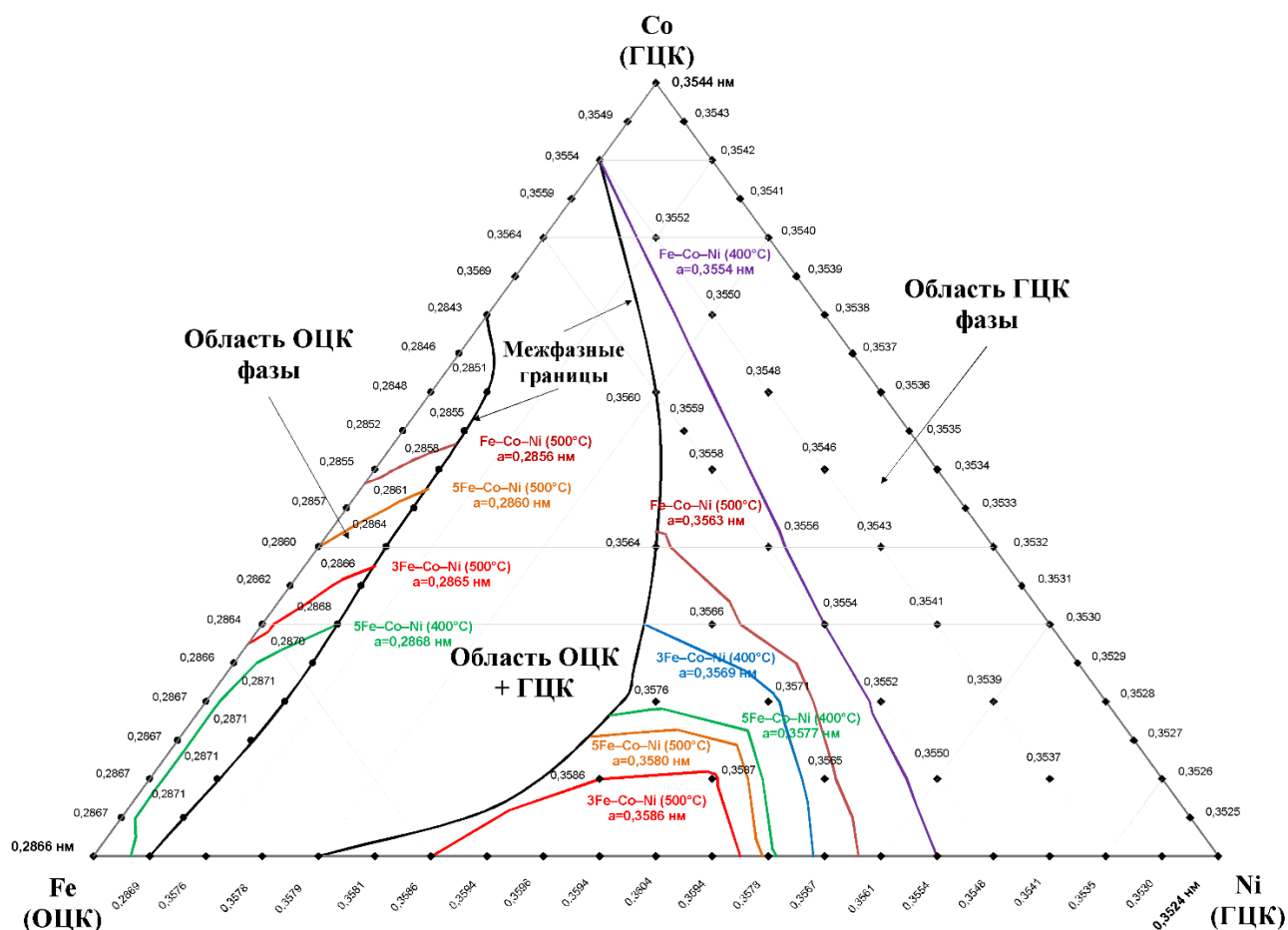


Рисунок 4.6 – Изотермический разрез при 500 °С тройной диаграммы состояния Fe-Co-Ni

4.4. Дисперсность и морфологические характеристики Fe-Co-Ni нанокomпозиций

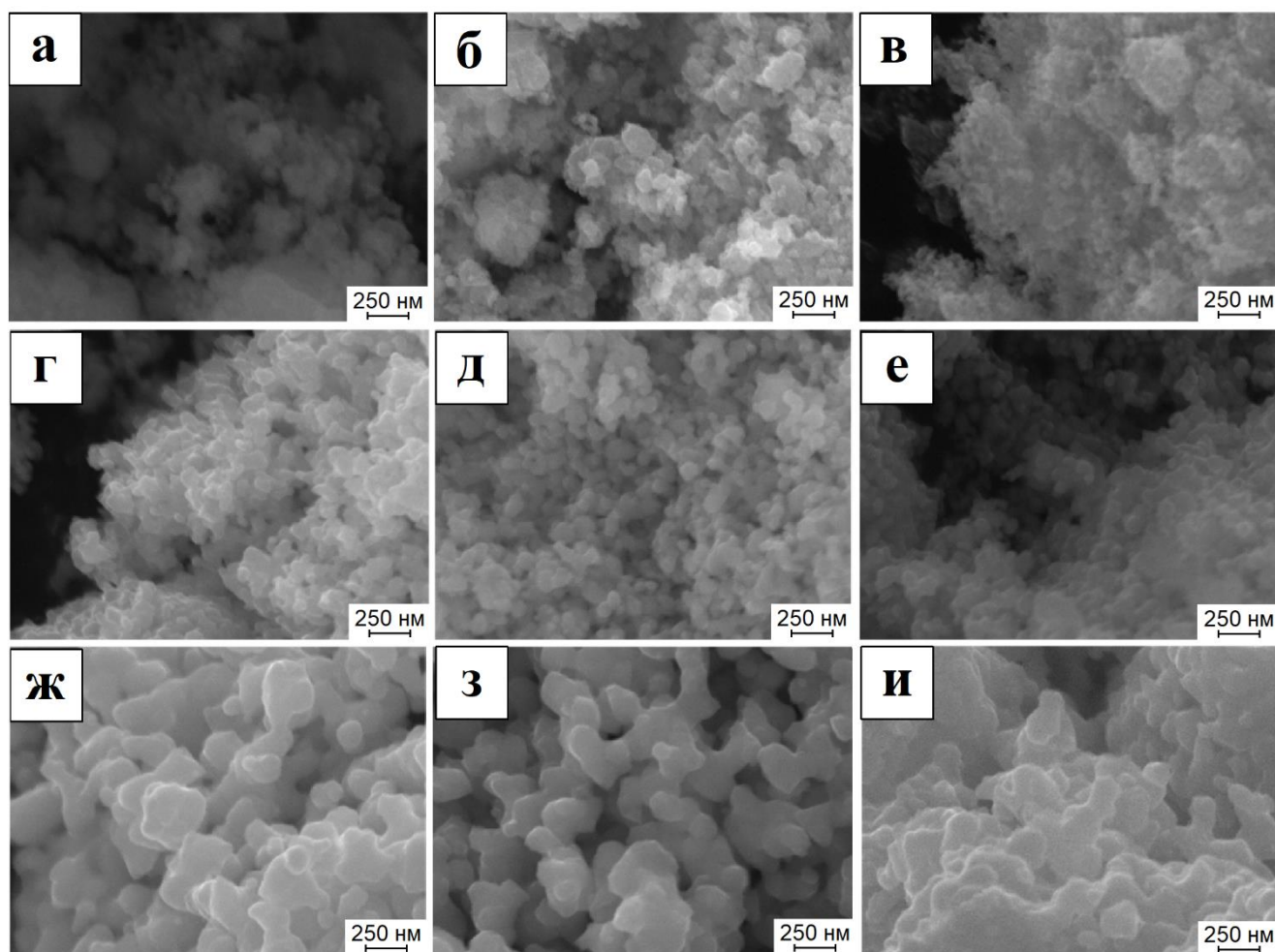
На рисунке 4.7 представлены СЭМ-микрофотографии Fe-Co-Ni нанокomпозиций, восстановленных водородом при температурах 300–500 °С. Частицы всех образцов сильно агрегированы.

На СЭМ-микрофотографиях образцов, восстановленных при 300 °С (рисунки 4.7 а, б, в), видны хлопьевидные мелкодисперсные образования, количество которых возрастает с увеличением содержания железа и характерно для оксидных нанодисперсных фаз. Это связано с тем, что железо имеет более высокую температуру восстановления по сравнению с Ni и Co. Увеличение содержания железа приводит к росту доли оксидных фаз в образцах. Из гистограмм распределения частиц по размерам по данным СЭМ-микрофотографий (рисунки 4.8 а, б, в) следует, что средний размер частиц уменьшается пропорционально увеличению содержания железа в образцах от 82 до 46 нм.

На СЭМ-микрофотографиях образцов, восстановленных при 400 °С (рисунки 4.7 г, д, е), хлопьевидные образования отсутствуют, частицы имеют округлую форму, их размер лежит в

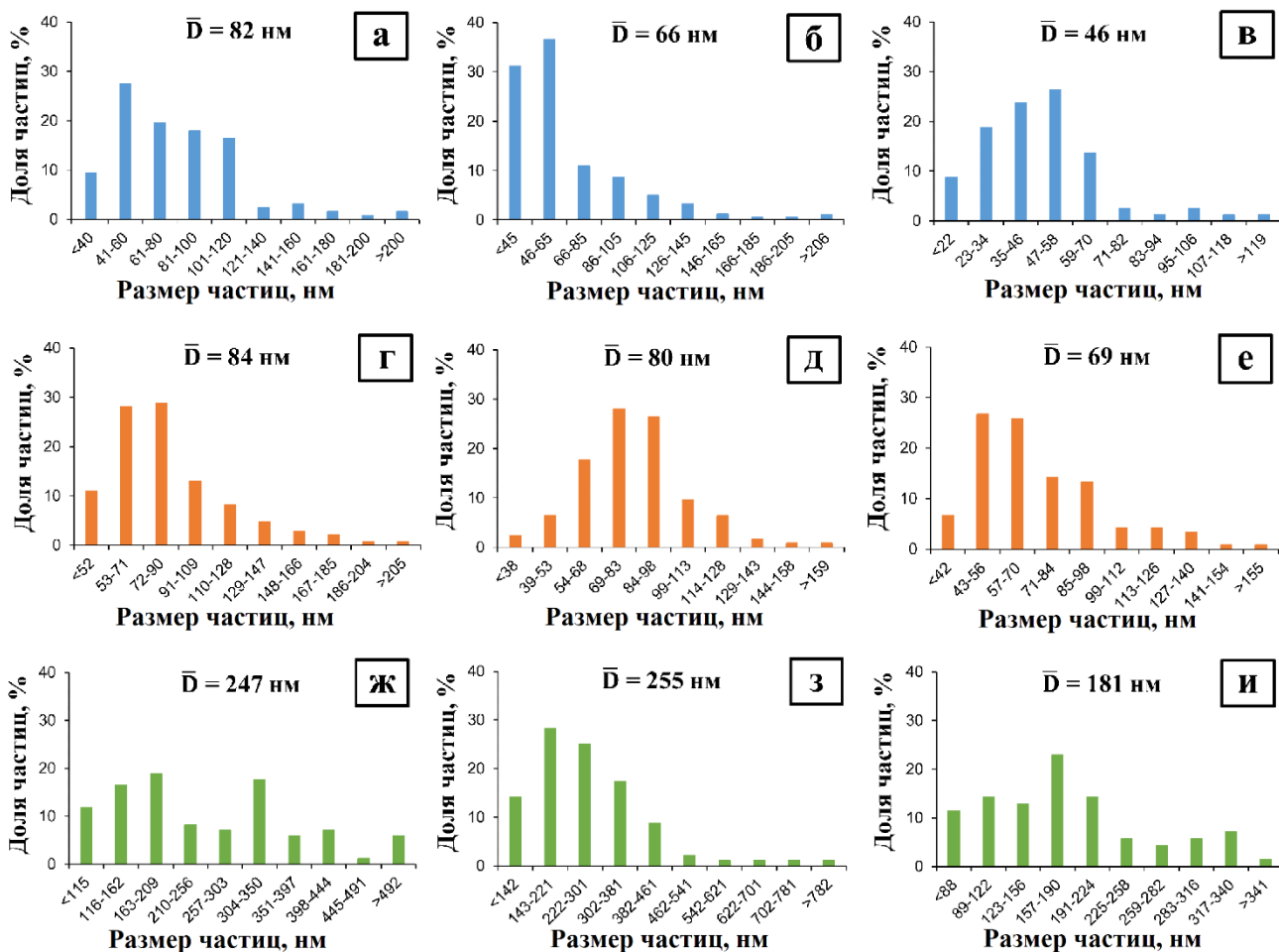
диапазоне до 100 нм с относительно небольшим разбросом. С увеличением содержания железа средний размер частиц также сдвигается в сторону меньших значений.

Увеличение температуры восстановления до 500 °С приводит к значительному росту размеров частиц и повышению степени их агрегирования (рисунки 4.7, 4.8 ж, з, и). Преобладают частицы с ограненной формой и средним размером около 250 нм, кроме образца 5Fe-Co-Ni, для которых он составляет 181 нм.



а) Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$; б) 3Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$; в) 5Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$;
г) Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$; д) 3Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$; е) 5Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$;
ж) Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$; з) 3Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$; и) 5Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$

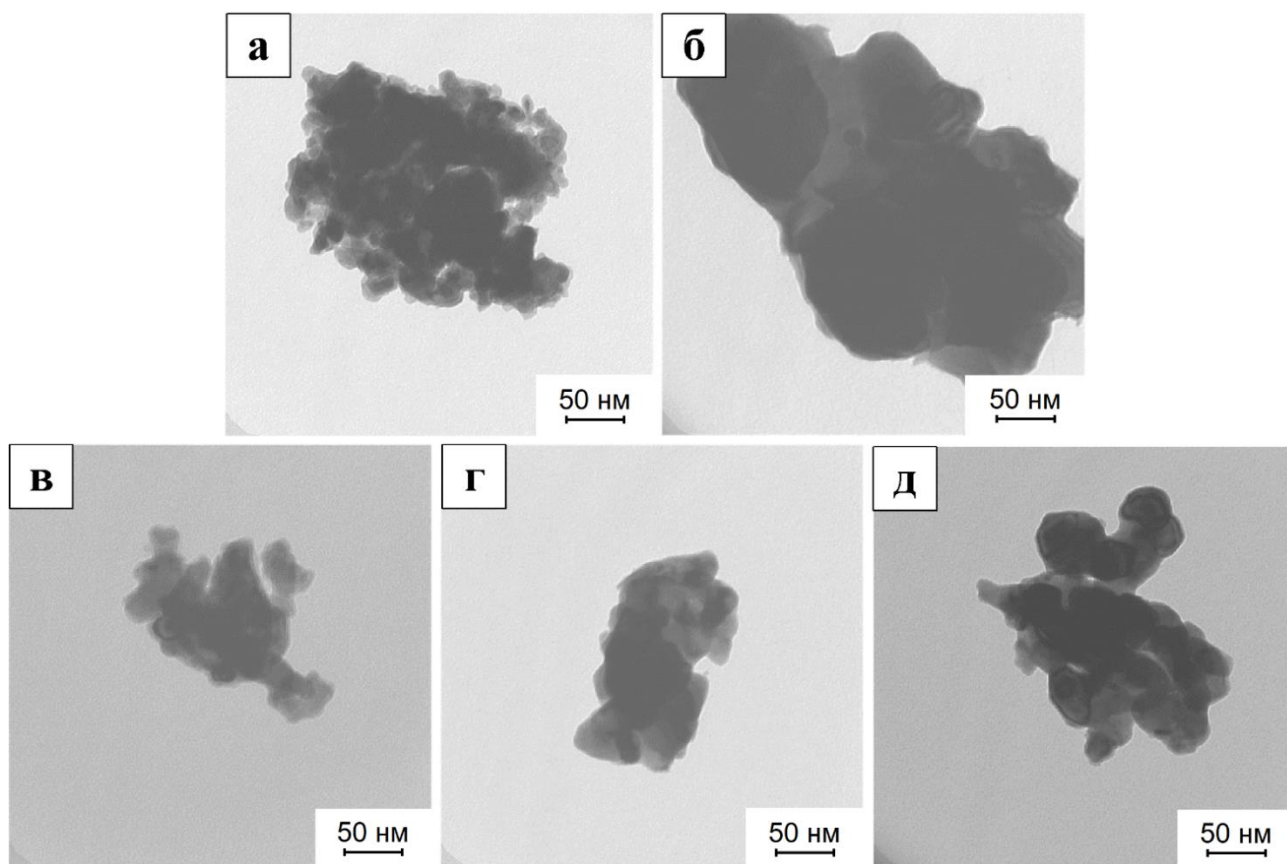
Рисунок 4.7 – СЭМ-микрофотографии Fe-Co-Ni нанокomпозиций, восстановленных при разных температурах



а) Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$; б) 3Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$; в) 5Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$;
 г) Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$; д) 3Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$; е) 5Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$;
 ж) Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$; з) 3Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$; и) 5Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$

Рисунок 4.8 – Распределение частиц по размерам по результатам СЭМ-микрофотографий

На рисунке 4.9 представлены ПЭМ-микрофотографии Fe-Co-Ni нанокomпозиций, восстановленных при различных температурах. Данные подтверждают сделанные выше выводы. Восстановленный при 300°C образец Fe-Co-Ni нанокomпозиции (рисунок 4.9 а) состоит из дисперсных частиц с большим количеством межчастичных пор. Увеличение температуры восстановления до 500°C привело к образованию плотных агрегатов размером более 200 нм (рисунок 4.9 б). Агрегаты восстановленных при 400°C нанокomпозиций состоят из частиц размером менее 100 нм (рисунки 4.9 в, г, д).



а) Fe-Co-Ni / $T_B=300^\circ\text{C}$; б) Fe-Co-Ni / $T_B=500^\circ\text{C}$;

в) Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$; г) 3Fe-Ni-Co / $T_B=400^\circ\text{C}$; д) 5Fe-Co-Ni / $T_B=400^\circ\text{C}$

Рисунок 4.9 – ПЭМ-микрофотографии Fe-Co-Ni нанокomпозиций, восстановленных при различных температурах

В таблице 4.4 представлены средние размеры частиц по данным СЭМ, а также результаты измерения удельной поверхности и рассчитанные по этим данным средние размеры частиц $D_{БЭТ}$. Как было отмечено выше, образцы, восстановленные при 300°C , имеют в своем составе оксидные фазы, которые характеризуются более высокими значениями $S_{уд}$. С увеличением количества железа в образцах значение $S_{уд}$ возрастает. Аналогичные закономерности увеличения значений $S_{уд}$ с повышением содержания железа в образцах сохраняются для образцов, восстановленных при 400 и 500°C . Полученные данные можно объяснить тем, что железо имеет более высокую температуру восстановления по сравнению с Ni и Co. Таким образом, следует ожидать, что железо будет иметь чуть меньшую скорость агрегирования при температурах 400 – 500°C по сравнению с Ni и Co.

Полученные в подразделе результаты показали, что оптимальной температурой восстановления Fe-Co-Ni нанокomпозиций является 400°C . При данной температуре формируются наиболее дисперсные металлические НП.

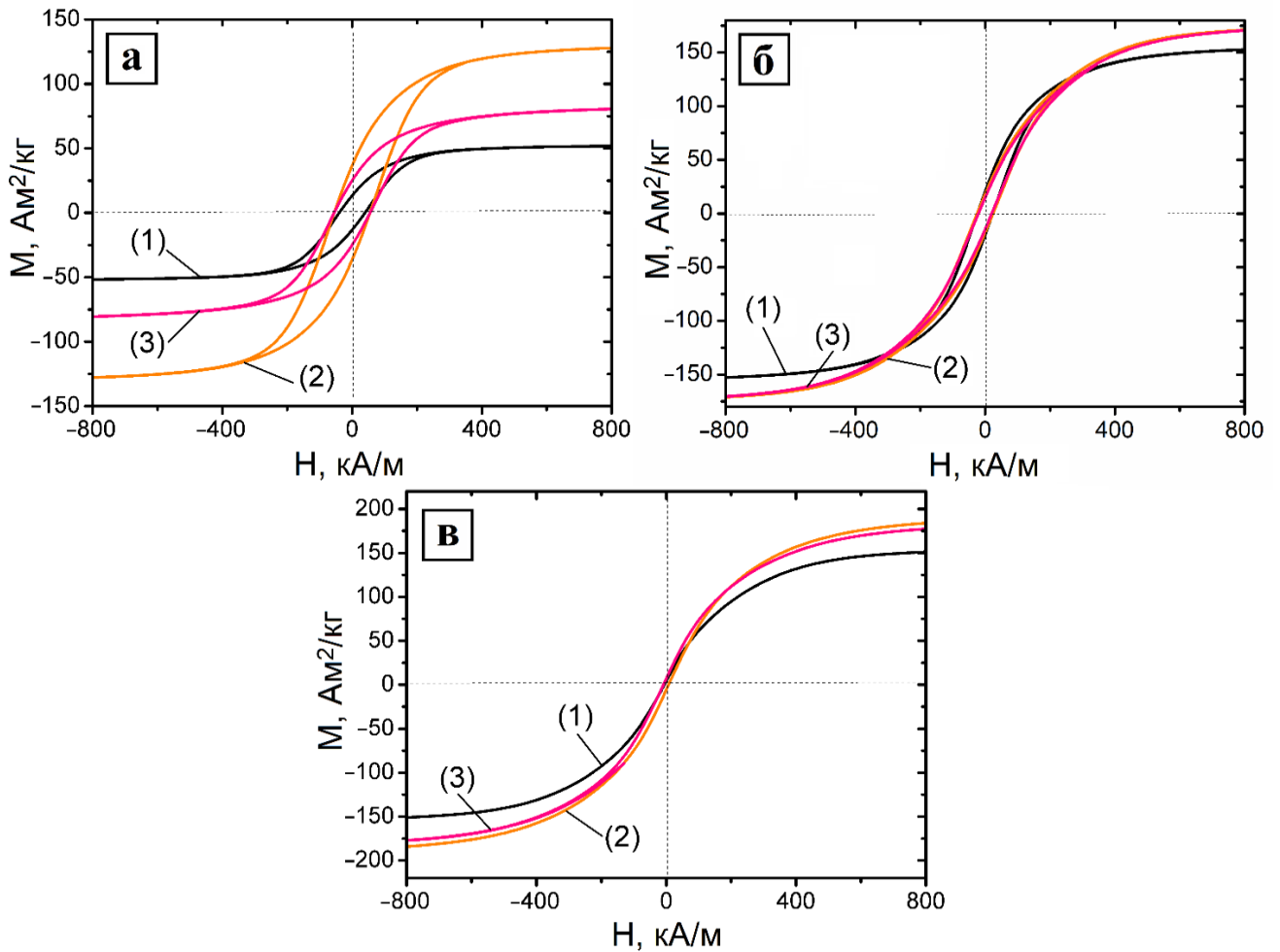
Таблица 4.4 – Результаты измерения удельной поверхности и расчет среднего размера частиц методом БЭТ

Образец	$T_B, ^\circ\text{C}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{БЭТ}, \text{нм}$	$D_{СЭМ}, \text{нм}$
Fe-Co-Ni	300	20,3	54	82
3Fe-Co-Ni		24,2	49	66
5Fe-Co-Ni		53,3	36	46
Fe-Co-Ni	400	5,9	77	84
3Fe-Co-Ni		7,0	75	80
5Fe-Co-Ni		8,5	72	69
Fe-Co-Ni	500	0,5	151	247
3Fe-Co-Ni		1,2	135	255
5Fe-Co-Ni		1,9	115	181

4.5. Влияние состава и температуры восстановления на магнитные свойства Fe-Co-Ni нанокomпозиций

На рисунке 4.10 представлены петли гистерезиса – зависимость намагниченности насыщения M_S исследуемых нанокomпозиций от приложенного магнитного поля. Полученные нанокomпозиции представляют собой магнито-полутвердые материалы. Подробные данные о магнитных свойствах Fe-Co-Ni нанокomпозиций: намагниченности насыщения M_S , коэрцитивной силы H_C и остаточной намагниченности M_R представлены в таблице 4.5.

В разделе 4.1 было проведено исследование процессов фазообразования в рассматриваемой системе. С повышением температуры восстановления намагниченность насыщения всех нанокomпозиций увеличивается за счет степени их восстановления. Результаты определения элементного состава методом ЭДС подтверждают эти данные. Остаточное содержание кислорода в образцах значительно снижалось при повышении температуры восстановления, в результате чего образуются промежуточные шпинельные фазы с последующим образованием металлических фаз.



а) $T_B = 300 \text{ }^\circ\text{C}$; б) $T_B = 400 \text{ }^\circ\text{C}$; в) $T_B = 500 \text{ }^\circ\text{C}$;
 Fe-Co-Ni (1); 3Fe-Co-Ni (2); 5Fe-Co-Ni (3)

Рисунок 4.10 – Петли гистерезиса образцов Fe-Co-Ni нанокomпозиций, полученных при разных условиях

Таблица 4.5 – Магнитные свойства полученных Fe-Co-Ni нанокomпозиций

Образец	$T_B, \text{ }^\circ\text{C}$	Тип магнитного материала	$M_S, \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	$H_C, \text{ kA/m}$	$M_R, \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$
Fe-Co-Ni	300	Ферромагнетик	52	41,6	15
3Fe-Co-Ni		Ферромагнетик	131	60,2	40
5Fe-Co-Ni		Ферромагнетик	84	60,6	27
Fe-Co-Ni	400	Ферромагнетик	156	24,3	25
3Fe-Co-Ni		Ферромагнетик	177	26,3	22
5Fe-Co-Ni		Ферромагнетик	177	21,8	18
Fe-Co-Ni	500	Ферромагнетик	156	4,7	5
3Fe-Co-Ni		Ферромагнетик	193	5,0	6
5Fe-Co-Ni		Ферромагнетик	185	5,9	4

Повышение температуры восстановления ускоряет рост размера частиц и приводит к более совершенной кристаллической структуре магнитных нанокomпозиций, что

дополнительно увеличивает величину намагниченности. Увеличение размера частиц приводит к уменьшению количества поверхностных атомов, которые характеризуются меньшим координационным числом и, как следствие, меньшим магнитным моментом за счет его тепловой разориентации, что, в свою очередь, увеличивает намагниченность материала в целом [153-155, 165, 166].

Для образцов всех серий, увеличение содержания Fe вначале приводит к увеличению значения M_S , а затем наблюдается снижение значений параметра. Образец 3Fe-Co-Ni продемонстрировал самую высокую M_S в исследуемой серии. Процесс восстановления магнитных наноконпозиций при низкой температуре приводит к максимальным значениям H_C и M_R . При дальнейшем повышении температуры восстановления наблюдалось их уменьшение.

Известно, что коэрцитивная сила H_C ферромагнитных наноконпозиций сильно зависит от их размера. В частности, его можно определить с помощью следующего уравнения $H_C = a + b/d$ при $d > d_S$ и $H_C = g - h/d$ при $d < d_S$ [167-169], где d_S – критический диаметр однодоменности, a , b , g и h – константы. Кроме того, это приводит к пикам H_C около точки d_S . Значения однодоменного критического диаметра d_S можно рассчитать следующим образом [170]:

$$d_S = \frac{9 \cdot \sigma_w}{2\pi \cdot M_S^2}, (4.1)$$

где: σ_w – плотность энергии доменной стенки, приходящейся на единицу площади, которая определяется выражением:

$$\sigma_w = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T_C \cdot |K_1|}{a} \right)^{\frac{1}{2}}, (4.2)$$

где: k_B – постоянная Больцмана; T_C – температура Кюри; a – период решетки; K_1 – константа магнитокристаллической анизотропии.

Согласно вышеприведенной модели, величина d_S наноконпозиций Fe-Co-Ni находится в пределах 5–60 нм. Поскольку размер частиц уменьшился при температуре около 300 °С, наноконпозиции имеют однодоменную структуру. Образцы, восстановленные при 400 и 500 °С, имели средний размер частиц больше d_S . Следовательно, повышение температуры восстановления вызывает увеличение размера наночастиц, что снижает величину коэрцитивной силы. Кроме того, уменьшение дефектов кристаллической структуры, деформационного

напряжения и степени беспорядка при увеличении среднего размера частиц влияет на значения магнитных параметров [171-173]. В свою очередь, величину коэрцитивной силы можно определить с помощью уравнения Брауна [174, 175]:

$$H_c = H_a = \frac{2 \cdot K}{\mu_B \cdot M_s}, (4.3)$$

где: H_a – анизотропия приложенного поля; K – анизотропическая константа – магнетон Бора в отсутствие внешнего магнитного поля.

Таким образом, коэрцитивная сила обратно пропорциональна намагниченности насыщения.

4.6. Вывод по главе 4

Химико-металлургическим методом получили три серии Fe-Co-Ni нанокomпозиций. Было обнаружено, что в процессе восстановления водородом систем Fe-Co-Ni образуются промежуточные шпинельные фазы $Fe_2O_3 \cdot NiO$ и $Fe_2O_3 \cdot CoO$.

С помощью ТГ- анализа было установлено, что нанокomпозиции состава Fe-Co-Ni имеют на 100 °С более низкую температуру окончания процесса восстановления, чем нанокomпозиции с более высоким содержанием железа (3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni).

Выявлено, что для Fe-Co-Ni нанокomпозиций, восстановленных при 300 и 400 °С, с увеличением содержания железа период решетки ОЦК- и ГЦК-фазы увеличивается, а содержание кобальта в ОЦК-фазе никель в ГЦК-фазе уменьшается.

Отмечено, что температура восстановления существенно не влияет на параметры кристаллической решетки Fe-Co-Ni нанокomпозиций. В случае тройных составов, полученных при 500 °С, зависимость параметра решетки твердой смеси от содержания железа носит экстремальный характер. Максимальные значения $a = 0,2865$ нм для ОЦК-фазы, $a = 0,3586$ нм для ГЦК-фазы наблюдаются при соотношении числа атомов железа, кобальта, никеля, равном 3: 1: 1. Дальнейшее увеличение содержания железа до состава 5: 1: 1 приводит к уменьшению параметра решетки до 0,2860 нм для ОЦК- и 0,3580 нм для ГЦК-фазы.

Установлено, что при восстановлении Fe-Co-Ni нанокomпозиций водородом значения среднего размера частиц увеличиваются с увеличением температуры восстановления и уменьшаются с увеличением содержания железа.

Показано, что значения магнитных параметров нанокomпозиций можно контролировать в широких пределах: $M_S = 52 - 193 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, $H_C = 4,7 - 60,6 \text{ кА/м}$, $M_R = 4 - 40 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ за счет регулирования состава и температуры восстановления исходных прекурсоров. Резкое увеличение магнитных свойств связано с образованием металлических фаз. Магнитные характеристики образцов зависят от степени восстановления, размера частиц и степени их кристалличности. Кроме того, уменьшение доли поверхностных спинов НЧ при их росте вызывает увеличение величины M_S .

ГЛАВА 5. Применение нанопорошков Fe, Co и Ni в качестве модификаторов улучшения механических свойств изделий, полученных методом порошковой металлургии

В настоящее время в материаловедении широкое развитие получают исследования в области разработки новых функциональных материалов и технологий получения готовых изделий методами порошковой металлургии [176]. Наибольшее распространение в промышленности получили методы спекания без нагрузки, горячего изостатического прессования и механохимического синтеза [177]. Основной проблемой при получении изделий с использованием традиционных технологий является относительно высокая пористость конечных продуктов, что существенно сказывается на их прочностных характеристиках.

В последние годы интенсивно развивается относительно новый метод – ИПС, который лишен указанного выше недостатка. Протекающие через компактируемый порошок импульсные токи являются причиной возникновения искровых плазменных разрядов в промежутках между соседними частицами, что приводит к интенсивному разогреву данных областей и к ускорению диффузионных процессов [178]. Также следует отметить, что время и температура обработки при получении изделий методом ИПС значительно ниже, чем у традиционных методов спекания, что позволяет в ряде случаев предотвратить значительное укрупнение зерен и получить или сохранить наноструктуру в образцах [179]. Наличие наноструктуры в изделиях улучшает их физико-механические свойства и часто дает возможность использовать их в экстремальных условиях эксплуатации. Метод ИПС позволяет применять в качестве исходных материалов нанопорошки для получения наноструктурных сплавов и керамики. Прямое получение порошковых изделий из наноматериалов нецелесообразно из-за низкой экономической эффективности и технологических трудностей [180]. Наиболее рациональным и эффективным стало их применение в качестве модифицирующих добавок в функциональные композиционные материалы с особыми свойствами на основе керамики, резин, полимеров и т. д. [103-105]. Наноматериалы применяют не только для придания и улучшения свойств функциональных материалов, но и для повышения прочностных и других свойств конструкционных материалов.

Методам порошковой металлургии сложно конкурировать в плане производительности с традиционными металлургическими технологиями производства сталей [44], но работы активно ведутся, и производительность данных методов с каждым годом повышается. Согласно результатам работ [103, 104], добавки нанопорошков в исходную шихту перед спеканием значительно улучшают механические свойства порошковых сталей.

Таким образом, одной из целей работы, изложенной в настоящей главе, являлось проведение сравнительного анализа влияния добавок нанопорошков Fe, Co и Ni на механические свойства компактов чистых металлов, а также порошковых сталей, произведенных методами ИПС и ХП-С.

5.1. Применение магнитной мельницы для введения наночастиц в порошковую шихту

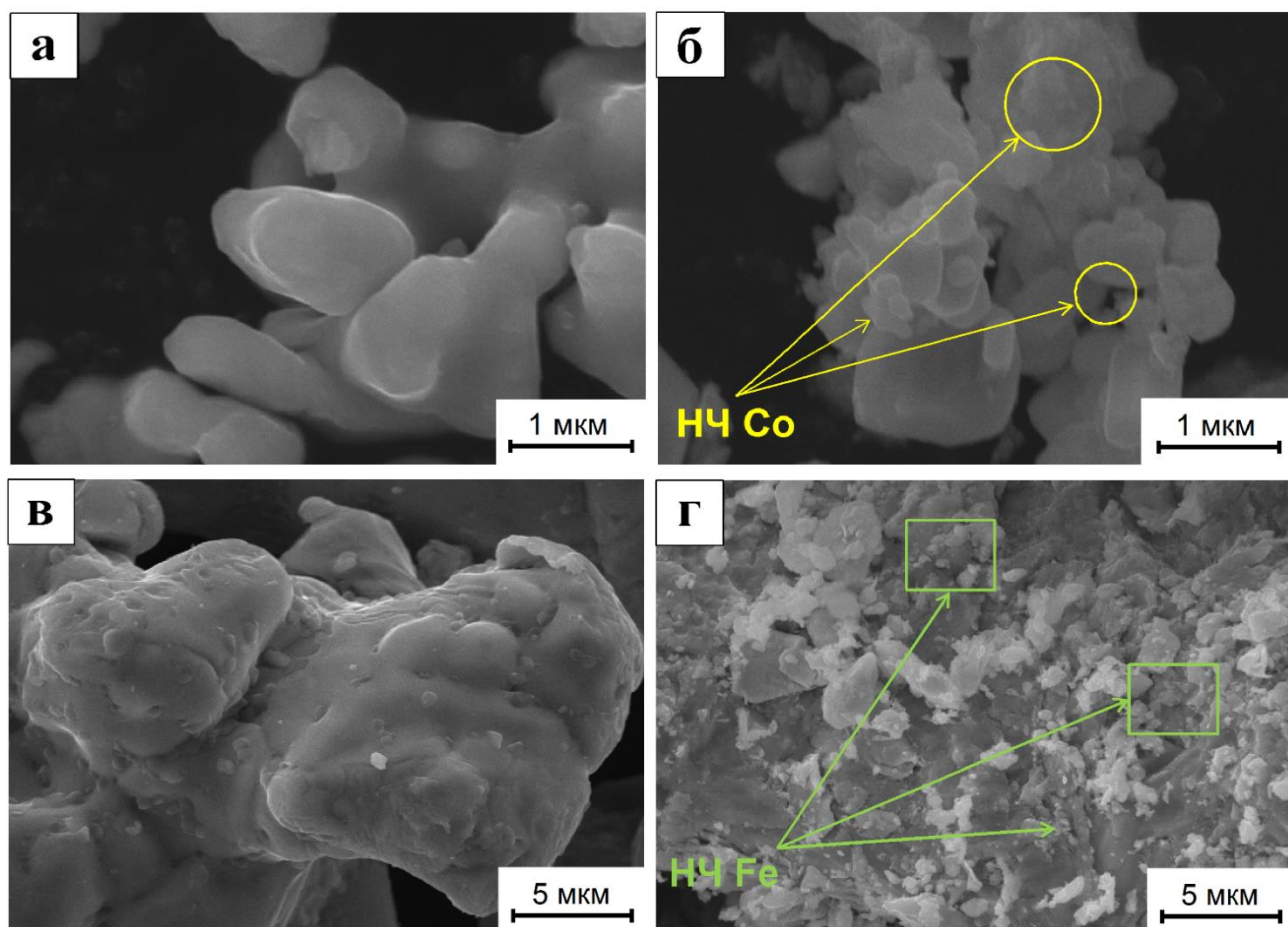
В опубликованных ранее работах [181-183] было показано, что использование магнитной мельницы является эффективным методом введения наночастиц в порошковую шихту. Данный метод обеспечивает высокую гомогенность шихтовых материалов, а также активирует поверхность частиц в ходе обработки.

На рисунке 5.1 представлены микрофотографии исходных МП Co и МП Fe и с добавками 0,5 масс. % НП, введенных с помощью магнитной мельницы. Время обработки составляло 3 мин. Образец МП Co (рисунок 5.1 а) состоит из МЧ, размер которых не превышает 4 мкм. Это подтверждают результаты измерения удельной поверхности порошков методом БЭТ. Микронные частицы в основном имеют округлую форму.

В случае МП Co + 0,5 масс. % НП Co (рисунок 5.1 б) в ходе механической обработки под действием магнитного поля поверхность частиц МП Co стала более шероховатой. Следует отметить, что обработка в магнитной мельнице привела к достаточно равномерному распределению НЧ Co в межчастичных промежутках МЧ. Кроме того, НЧ Co обнаружены на поверхности МП.

Из микрофотографий (рисунок 5.1 в) видно, что исходный МП Fe представляет собой крупные округлые частицы размером несколько десятков микрометров с гладкой поверхностью, характерной для порошков, полученных распылением из расплавов. После модифицирования 0,5 масс. % НП Fe в магнитной мельнице в течение 3 мин (рисунок 5.1 г) степень агрегирования наноразмерных частиц значительно снижается. Как и в случае с порошками Co, поверхность МП Fe после обработки в магнитной мельнице становится шероховатой.

Таким образом, обработка порошковых материалов (как МП Co, так и МП Fe) в магнитной мельнице при сравнительно малой длительности приводит к высокой степени их гомогенизации, что позволяет ожидать улучшение свойств полученных из них компактных материалов.



а) МП Со; б) МП Со + 0,5 масс. % НП Со;

в) МП Fe; г) МП Fe + 0,5 масс. % НП Fe

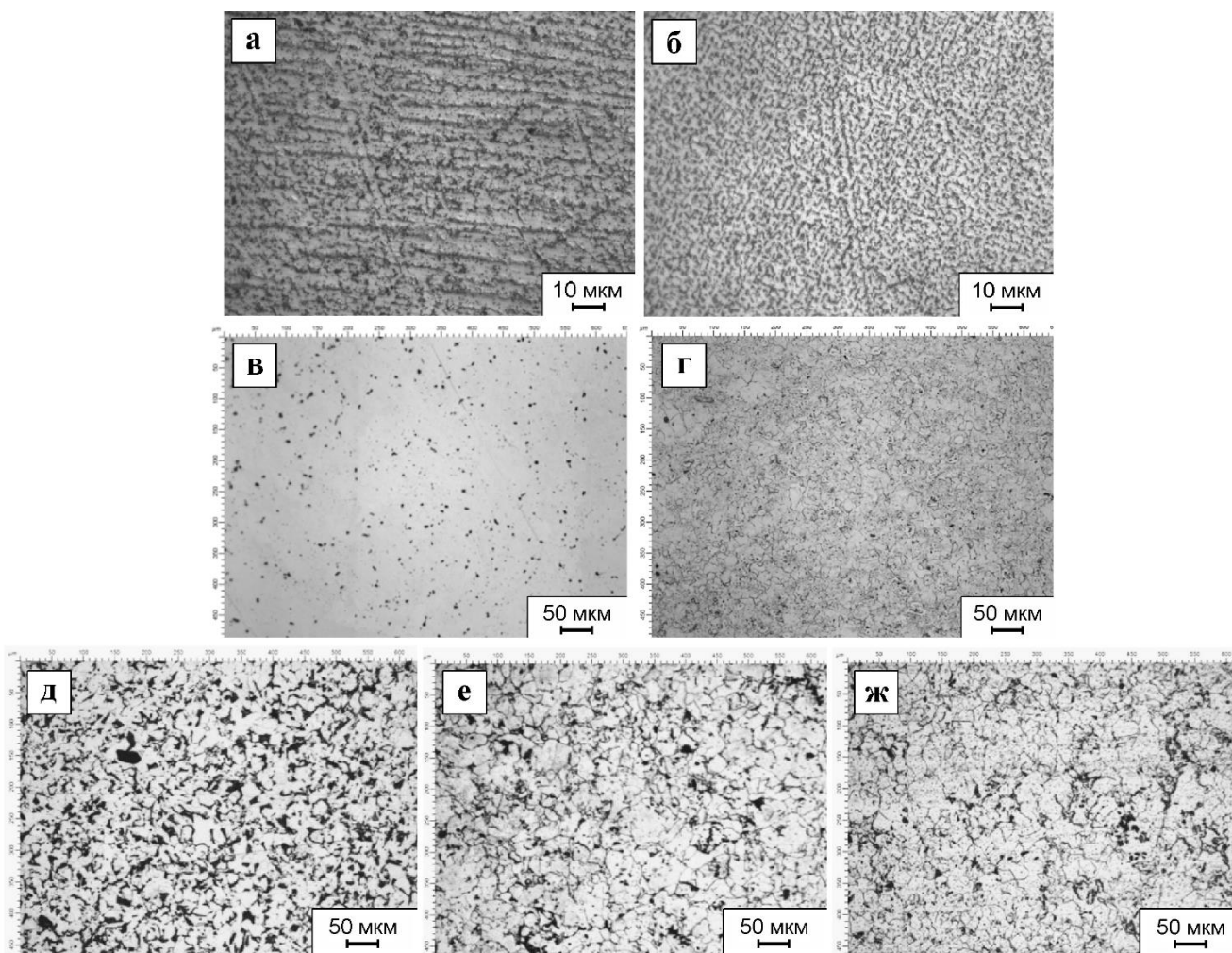
Рисунок 5.1 – СЭМ-микрофотографии образцов МП Со и Fe

5.2. Исследование влияния добавок нанопорошков Fe, Со и Ni на микроструктуру спеченных изделий

Влияние наномодифицирования на микроструктуру спеченных при 700 °С образцов Со (после травления) показано на рисунках 5.2 а, б. Видно, что больший размер зерен наблюдается в образце без добавки НЧ Со (рисунок 5.2 а), а образец с добавкой НЧ Со в качестве модификатора имеет меньший размер зерен (рисунок 5.2 б).

На рисунках 5.2 в, г представлена микроструктура образцов Fe, полученных после ИПС при 1000 °С. Так, образцы с добавкой НП Fe, прошедшие обработку в магнитной мельнице (рисунки 5.2 г), представляют собой плотный компактный материал с довольно низкой степенью пористости.

На рисунках 5.2 д, е, ж показана микроструктура образцов Fe + 0,5 масс. % С без добавления НП (д), с добавкой 0,5 масс. % НП Со (е) и НП Ni (ж), полученных методом ХП-С. Видно, что введение НЧ Со и Ni приводит к образованию менее пористого сплава.



- а) МП Со; б) МП Со + 0,5 масс. % НП Со;
 в) МП Fe; г) МП Fe + 0,5 масс. % НП Fe;
 д) Fe + 0,5 масс. % C; е) Fe + 0,5 масс. % C + 0,5 масс. % НП Со;
 ж) Fe + 0,5 масс. % C + 0,5 масс. % НП Ni

Рисунок 5.2 – Микроструктура спеченных образцов Со (при 700 °С) и Fe (при 1000 °С)

Таким образом, наномодифицирование образцов МП Со и МП Fe позволяет получить высокую однородную микроструктуру с мелким размером зерен спеченных материалов. Для спеченных образцов Со это связано с разрушением и интенсивной деформацией микронных частиц в ходе обработки в магнитной мельнице. Кроме того, как было показано выше, наномодифицирование позволяет снизить температуру спекания образцов порошка, что приводит к снижению интенсивности агрегации частиц металла, а следовательно, к уменьшению размера зерен спеченных образцов.

5.3. Исследование влияния добавок нанопорошков Fe, Co и Ni на плотность спеченных изделий

В работах [184, 185] было показано, что плотность образцов Fe, полученных методом ИПС, нелинейно зависит от температуры проведения процесса. Было установлено, что оптимальной температурой для получения максимально плотных образцов железа является 1000 °С. В связи с этим спекание образцов Fe проводилось только при температуре 1000 °С. Применение наномодификаторов позволило повысить значение плотности железных образцов на 2,4 % (рисунок 5.3).

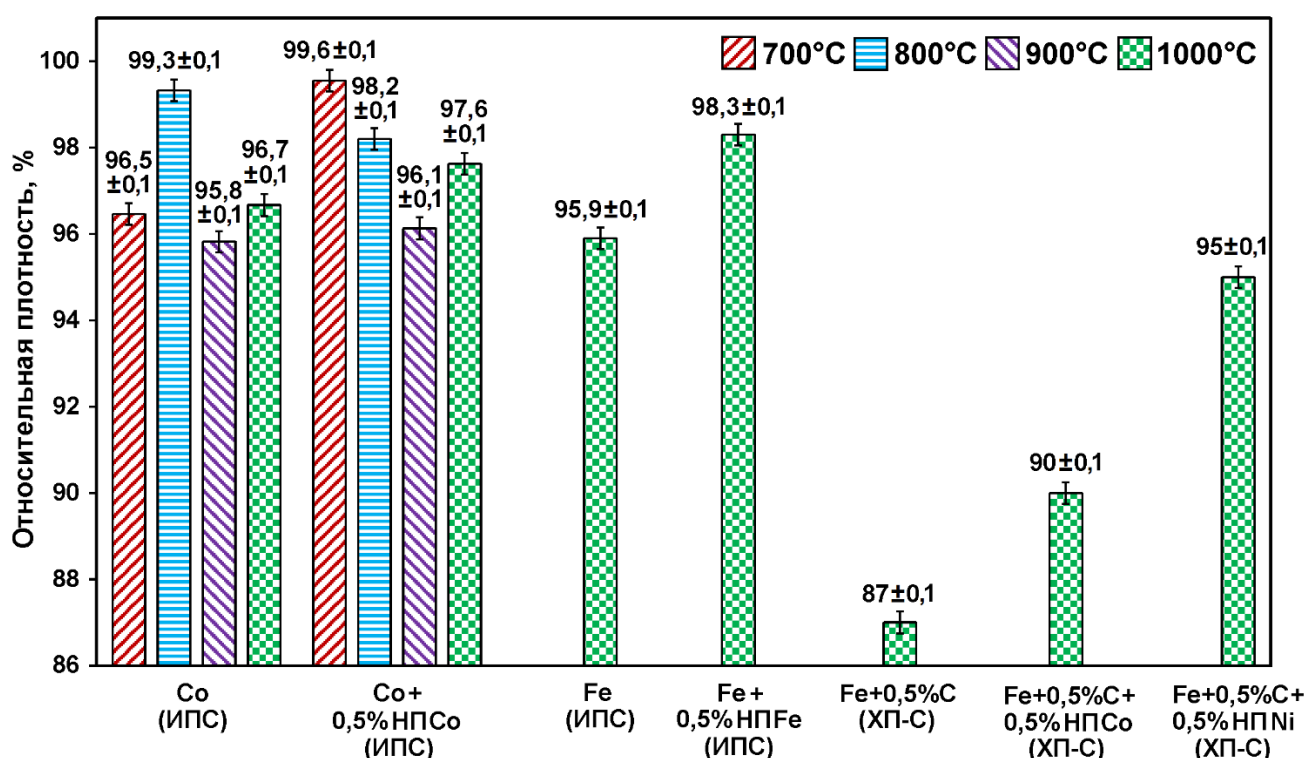


Рисунок 5.3 – Результаты измерения относительной плотности образцов при различных температурах и методах спекания

С целью установления оптимальной температуры ИПС образцов кобальта была получена серия образцов при разных температурах спекания в интервале температур 700–1000 °С. На рисунке 5.3 представлены результаты измерения величины относительной плотности полученных спеченных образцов. Установлено, что характер изменения плотности образцов на основе Co в ходе ИПС аналогичен образцам на основе Fe. Температуры достижения максимальной относительной плотности для чистых и наномодифицированных образцов Co составили 800 и 700 °С соответственно. Значения максимальной плотности у модифицированных и у немодифицированных образцов отличаются незначительно –

99,6 ± 0,1 % и 99,3 ± 0,1 % соответственно. Следовательно, эффект наномодифицирования приводит к снижению температуры спекания на величину до 100 °С для ИПС микронных порошков Со, что позволяет получать спеченные материалы с высокой плотностью при более низкой температуре.

Положительное влияние наномодифицирования на уплотнение образцов порошков Со и Fe в процессе ИПС, позволяющее получить спеченный материал с высокой плотностью, можно объяснить тем фактом, что высокая удельная поверхность НЧ увеличивает общую площадь контакта между микронными частицами за счет заполнения пор и межчастичных пространств, поэтому процесс массопереноса материала при спекании усиливается [183].

Кроме того, благодаря обработке в магнитной мельнице НЧ распределяются по поверхности микронных частиц и образуют межчастичные слои НЧ во всем объеме образца порошка, что усиливает процесс их уплотнения при спекании по механизму проскальзывания по границам зерен. При нагревании эта сетка частично плавится под действием импульсной искровой плазмы, что усиливает процесс массообмена за счет капиллярных явлений. Уплотнение порошкового материала под действием капиллярной силы происходит по механизму вязкой деформации за счет проскальзывания границ зерен и самосогласованного взаимного смещения зерен микронных частиц [104, 183].

В случае ИПС через образец протекают токи высокой мощности. Известно, что НЧ обладают высокоразвитой поверхностью и, как следствие, высоким значением избыточной поверхностной энергии, что приводит к снижению температуры плавления нанодисперсных частиц. Кроме того, в ходе пассивации на поверхности НЧ образуется оксидный слой, предотвращающий их возгорание. При прохождении тока высокой мощности ввиду разных сопротивлений оксидной и металлической фаз следует ожидать плавление распределенных в объеме шихты НЧ. В этом случае спекание может протекать по жидкофазному механизму более интенсивно с формированием плотных образцов.

В случае применения метода ХП-С для образцов Fe + 0,5 масс. % С добавки 0,5 масс. % НП Со и Ni привели к увеличению значения относительной плотности на 3–8 % (рисунок 5.3), в то время как добавление НЧ в том же количестве позволило увеличить плотность спеченных изделий методом ИПС всего на 2,4–3,1 %. Это говорит о том, что влияние наномодифицирования выше при использовании метода ХП-С, чем при ИПС.

Эффект влияния добавок НП на плотность спеченных методом ХП-С изделий может быть объяснен заполнением НЧ пор и межзеренных пространств в спеченных образцах. Кроме того, НЧ увеличивают площадь контакта между микронными зёрнами на основе железа из-за их большой площади поверхности, что облегчает скольжение микронных частиц вверх из-за действующих на них капиллярных сил. Это, в свою очередь, интенсифицирует процесс

массопереноса при спекании наномодифицированных образцов, что приводит к более высокой плотности с менее пористой структурой.

5.4. Механические свойства наномодифицированных спеченных изделий на основе кобальта и железа

Результаты измерения микротвердости спеченных образцов Co представлены на рисунке 5.4. Видно, что для наномодифицированных образцов максимальные значения микротвердости составили 305 ± 5 МПа и были достигнуты при 700°C , что соответствует температуре их максимальной плотности. В то же время максимальная микротвердость образца МП Co без наномодифицирования была достигнута при 800°C и составила 285 ± 4 МПа, что примерно на 7 % ниже, чем микротвердость образца с наномодифицированием, спеченного при 700°C . Следовательно, наномодифицирование значительно улучшает микротвердость порошковых спеченных материалов Co.

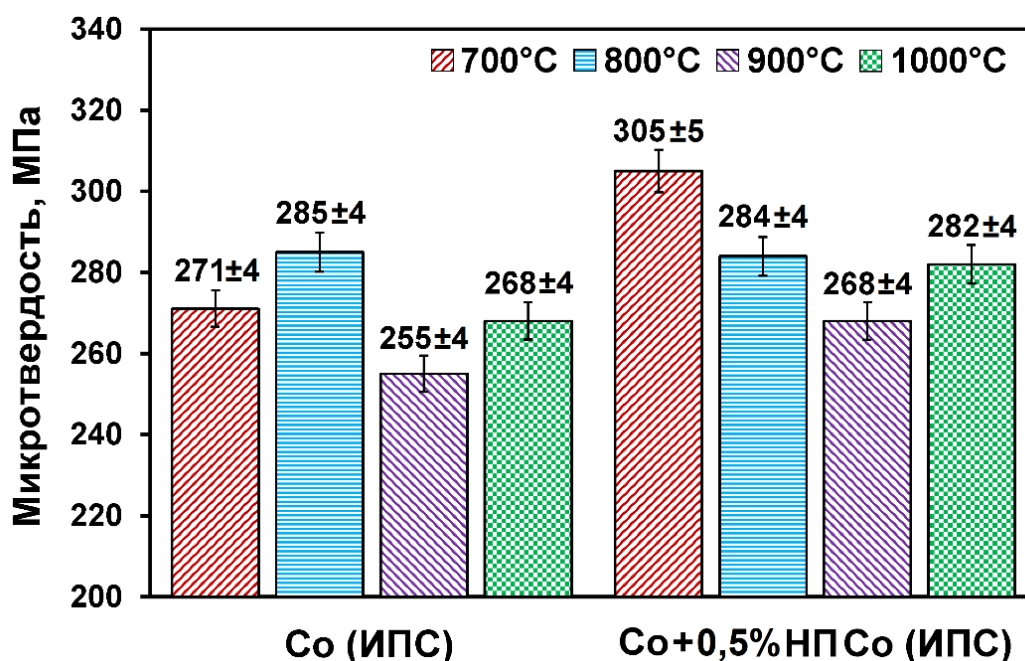


Рисунок 5.4 – Результаты измерения микротвердости кобальтовых образцов при различных температурах спекания

Необходимо отметить, что микротвердость спеченных образцов Co имеет большой градиент и увеличивается ближе к центру цилиндрических спеченных образцов. Это может быть объяснено тем фактом, что порошковые смеси были облицованы графитовыми вставками со всех сторон во время процесса ИПС. Диффузия графита от боковых поверхностей могла привести к снижению микротвердости спеченного материала Co.

Была определена глубина проникновения графита в объем спеченных образцов. На рисунке 5.5 показана зависимость микротвердости от местоположения центра инденторного отпечатка для образца $\text{Co}+0,5$ масс. % НП Со, спеченного при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Микротвердость спеченных образцов Со резко увеличивается по направлению к центру спеченных образцов. Изменение параметра связано с проникновением углерода от графитовой фольги, в которую был упакован образец. Установлено, что глубина его проникновения в объем спеченного образца составляет примерно $0,3\text{ мм}$.

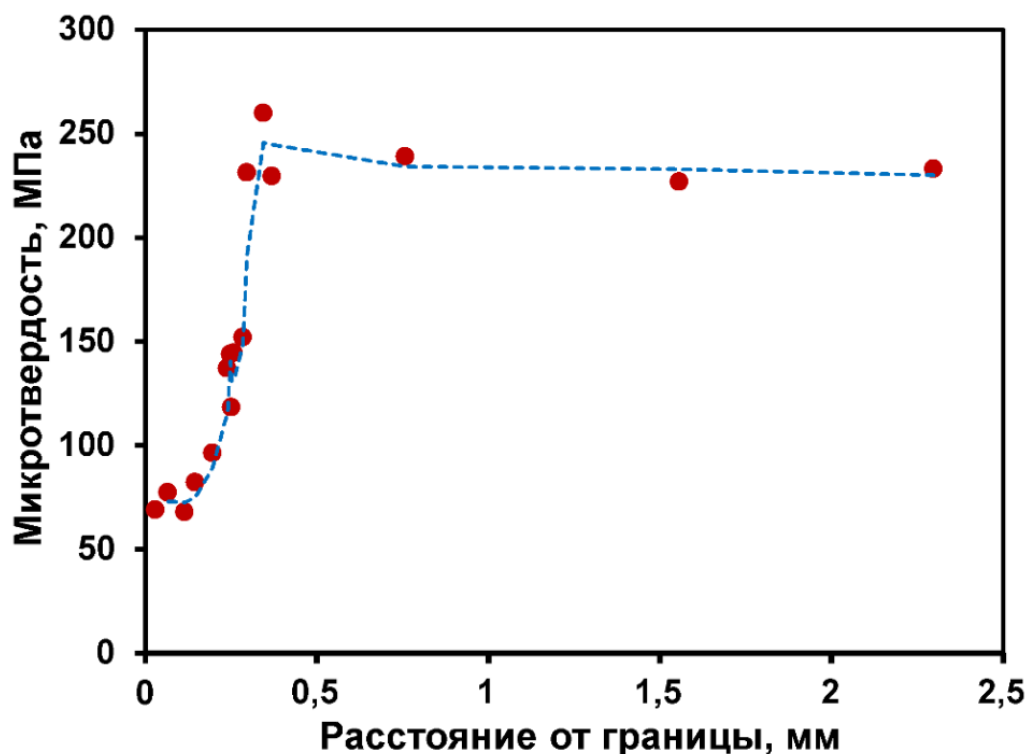


Рисунок 5.5 – Изменение микротвердости образца $\text{Co} + 0,5$ масс. % НП Со при температуре спекания $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от местоположения центра инденторного отпечатка

Влияние температуры спекания и наномодифицирования на прочность при изгибе спеченных образцов Со показано на рисунке 5.6.

Полученные результаты показывают, что наномодифицирование позволяет повысить значения прочности при изгибе спеченных образцов Со. Самое высокое значение прочности при изгибе составило 1997 ± 8 МПа у образца $\text{Co} + 0,5$ масс. % НП Со, спеченного при $700\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. примерно на 22 % выше, чем значение прочности при изгибе у образца без наномодифицирования (1639 ± 7 МПа), спеченного также при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что максимальное значение прочности при изгибе у образца без наномодифицирования оказалось равным 1781 ± 7 МПа при увеличении температуры спекания до $800\text{ }^\circ\text{C}$.

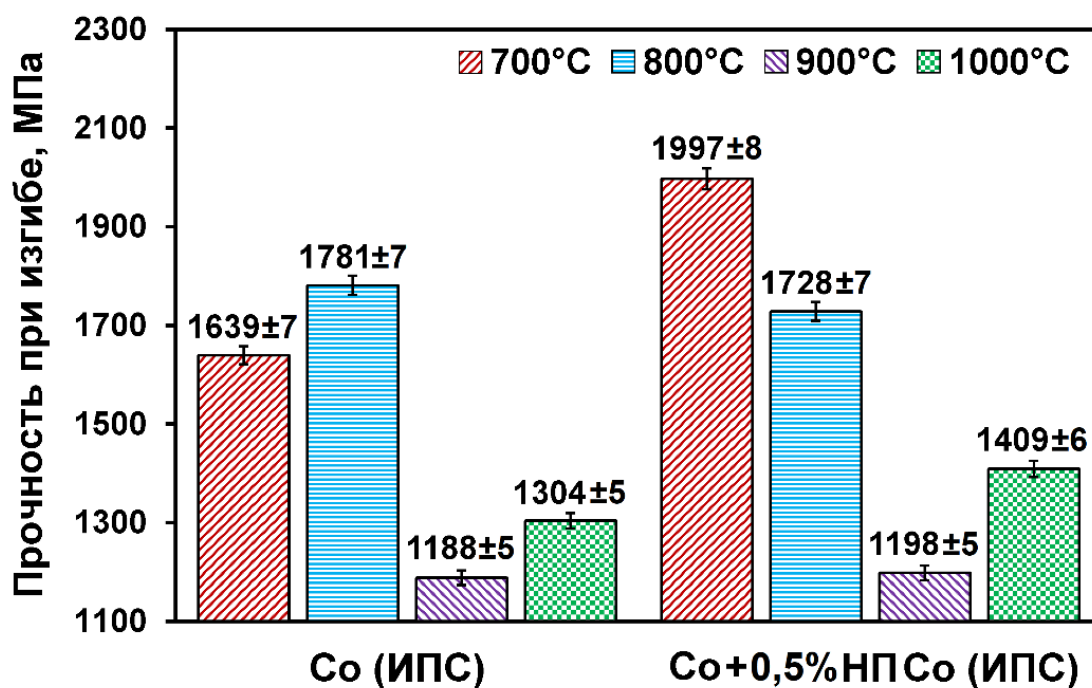


Рисунок 5.6 – Результаты измерения прочности при изгибе кобальтовых образцов при различных температурах спекания

Интересно отметить, что с увеличением температуры спекания до 900 °С прочность при изгибе материалов снижается, и при дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С значение прочности снова увеличивается.

Влияние наномодифицирования и температуры спекания на механические свойства спеченных образцов на основе Со связано, прежде всего, с изменением их структуры. Как показано выше, обработка в магнитной мельнице и наномодифицирование данных образцов способствовали формированию их мелкозернистой структуры с высокими значениями плотности, что обычно обеспечивает улучшение механических характеристик образцов.

Кроме того, НЧ характеризуются очень малой степенью дефектности кристаллической структуры [11]. Поэтому при низких температурах спекания добавление НЧ является барьером, который образует межчастичные слои вокруг микронных частиц во всем объеме образца и препятствует перемещению дислокаций за границы зерен, увеличивая силу, необходимую для развития пластической деформации [186].

На рисунке 5.7 показана зависимость микротвердости и прочности при изгибе от относительной плотности спеченных образцов. Данные были получены для образцов кобальта, спеченных при 700, 800, 900 и 1000 °С с наномодифицированием и без него.

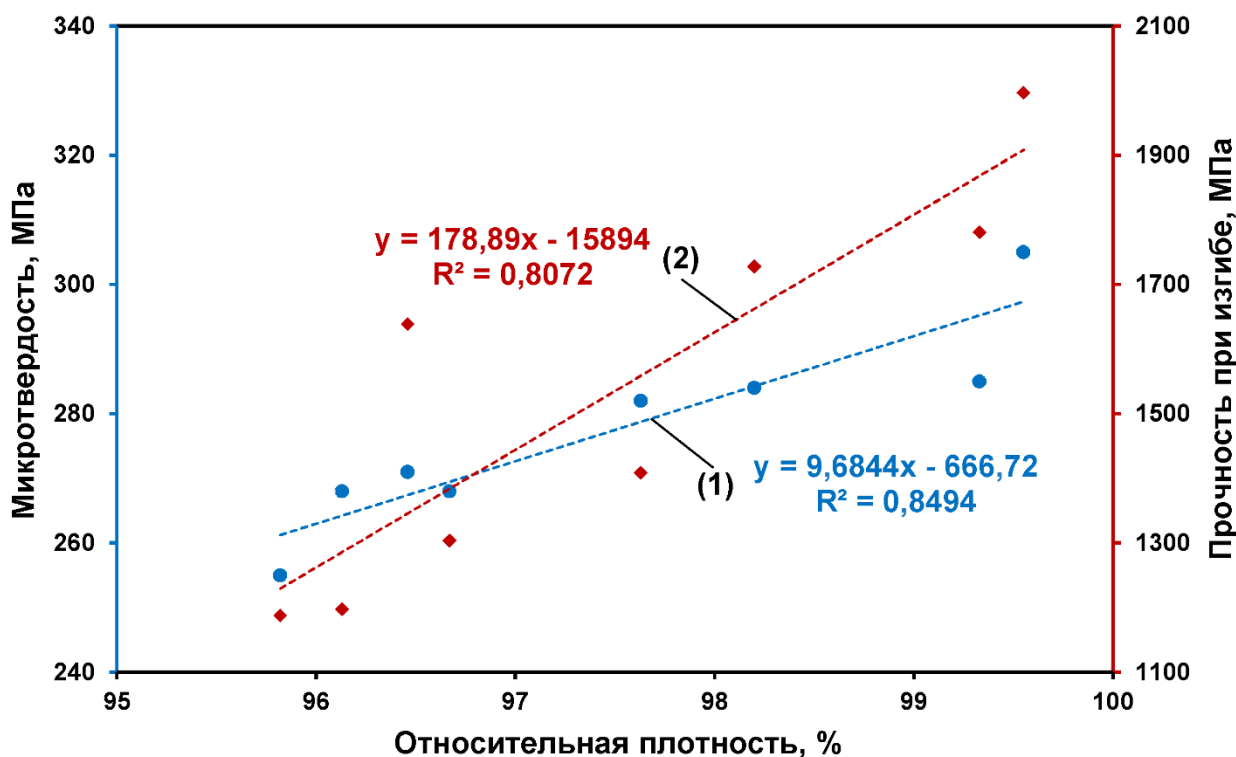


Рисунок 5.7 – Линейные зависимости микротвердости (1) и прочности при изгибе (2) от относительной плотности спеченных кобальтовых образцов

Было обнаружено, что оба механических свойства линейно увеличиваются с увеличением плотности. Эти результаты указывают на прямую связь между плотностью спекания и механическими свойствами независимо от температуры спекания. Для создания обширной базы данных по структуре спеченных образцов с целью изучения основ процесса спекания, определения его механизмов и для оптимизации всего процесса потребуются микроскопические исследования высокого разрешения при различных значениях температуры с гораздо меньшими ее интервалами.

В таблице 5.1 приведены результаты измерения твердости и прочности при изгибе железных образцов, спеченных методами ИПС и ХП-С.

Таблица 5.1 – Результат измерения твердости и прочности при изгибе железных образцов

Образец	Метод спекания	Твердость	Прочность при изгибе, МПа
Fe	ИПС	127 ± 2 МПа	–
Fe + 0,5 масс. % ИП Fe		136 ± 2 МПа	–
Fe + 0,5 масс. % С	ХП-С	52 ± 1 HRB	192 ± 1
Fe + 0,5 масс. % С + 0,5 масс. % ИП Со		58 ± 1 HRB	254 ± 1
Fe + 0,5 масс. % С + 0,5 масс. % ИП Ni		63 ± 1 HRB	313 ± 1

Спекание МП Fe методом ИПС с введением 0,5 масс. % НП Fe в исходных шихтах также приводит к увеличению механических свойств спеченных образцов – значение микротвердости повышается на 7 %.

Для образцов Fe + 0,5 масс. % C, полученных методом ХП-С, введение 0,5 масс. % НП Co и Ni в исходных шихтах приводит к улучшению механических свойств сплава Fe + 0,5 масс. % C. Самый благоприятный эффект наблюдается при добавлении 0,5 масс. % НП Ni, при этом значение твердости увеличивается до 63 ± 1 HRB по сравнению с 52 ± 1 HRB Fe + 0,5 масс. % C образца. Максимальная прочность при изгибе 313 ± 1 МПа наблюдалась для сплава, содержащего 0,5 масс. % НП Ni. Добавление в образцы НП Co также увеличивает механические свойства образцов, но меньше, чем в случае добавления НП Ni.

5.5. Вывод по главе 5

Были проведены обширные исследования влияния нанодобавок Fe, Co и Ni на структуру, плотность, микротвердость и прочность на изгиб спеченных образцов.

Показано, что при наномодифицировании относительная плотность спеченных образцов методами ИПС и ХП-С увеличилась на 2,4–8 %. Твердость и прочность на изгиб увеличились примерно на 7–21 % и 22–63 % соответственно.

Воздействие наномодифицирования в случае ХП-С было объяснено расположением наночастиц на поверхности микрочастиц, что способствовало межчастичному скольжению при спекании и заполнению свободных межчастичных пространств. Эти явления привели к увеличению плотности спеченных окатышей.

Предложено объяснение формирования высокоплотных железных образцов в ходе искрового плазменного спекания за счет появления в системе жидкой фазы из-за локального плавления нанопорошков при прохождении через них импульсов тока высокой мощности. Наличие жидкой фазы в ходе спекания приводит к увеличению скорости и степени уплотнения по сравнению с классическим случаем, когда процесс идет по механизму твердофазного спекания.

Было установлено, что оптимальная температура ИПС для МП Co составляет 800 °С. Добавка НП Co в количестве 0,5 масс. % с помощью магнитной мельницы обеспечивает снижение температуры спекания на 100 °С и достижение максимальной относительной плотности спеченного порошкового материала на основе Co – 99,6 %.

Выявлено, что микротвердость спеченных образцов Co резко увеличивается по направлению к центру спеченных образцов. Изменение параметра связано с проникновением

углерода от графитовой фольги, в которую был упакован образец. Установлено, что глубина его проникновения в объем спеченного образца составляет примерно 0,3 мм.

Было обнаружено, что увеличение значений механических свойств большинства образцов прямо пропорционально увеличению плотности спеченных продуктов. Эта особенность наблюдалась для обоих методов спекания.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность управления размерами частиц нанопорошков Fe (в диапазоне от 60 до 180 нм), Co (в диапазоне от 40 до 120 нм) и Ni (в диапазоне от 50 до 260 нм) путем введения на стадии осаждения гидроксидных прекурсоров поверхностно-активных веществ: динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и додецилсульфата натрия в количестве 0,1–0,3 масс. %. Установлено, что додецилсульфат натрия оказывает более сильное влияние на размер частиц нанопорошков Co.

2. Исследования магнитных свойств показали, что с увеличением размера частиц нанопорошков в диапазоне 30–250 нм величина H_C уменьшается. Значения магнитных величин M_S , H_C , M_R изменяются в пределах 49–202 А·м²/кг, 7,6–34,2 кА/м, 9–69 А·м²/кг соответственно. Установлено, что значение намагниченности насыщения M_S наночастиц Fe, Co и Ni близки к таковым для микрокристаллических образцов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования нанопорошков в составе функциональных магнитных материалов.

3. Обнаружено, что в процессе металлизации гидроксидных нанодисперсных систем Fe-Co-Ni, 3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni в токе водорода образуются промежуточные шпинельные фазы $NiFe_2O_4$ ($Fe_2O_3 \cdot NiO$) и $CoFe_2O_4$ ($Fe_2O_3 \cdot CoO$), причем восстановление системы Fe-Co-Ni с оксидом железа, вошедшим в состав шпинельных фаз, завершается в области пониженных температур по сравнению с образцами, содержащими не вошедший в состав шпинелей Fe_2O_3 . Предложена обобщенная схема процесса металлизации.

4. Выявлено, что с увеличением содержания железа в составе Fe-Co-Ni нанопорошков величина их удельной поверхности растет, а размер частиц уменьшается. Данные зависимости особенно выражены на начальной (300 °С) и финальной (500 °С) стадиях процесса металлизации.

5. Установлено, что значения магнитных параметров нанодисперсных систем Fe-Co-Ni можно регулировать в широких пределах: $M_S = 52–193$ А·м²/кг, $H_C = 4,7–60,6$ кА/м, $M_R = 4–40$ А·м²/кг путем изменения соотношения исходных реагентов и температуры восстановления.

6. Установлено, что оптимальная температура искрового плазменного спекания для микронных порошков Co составляет 800 °С. Добавки наночастиц Co в количестве 0,5 масс. % обеспечивают снижение температуры спекания на 100 °С и достижение максимальной относительной плотности спеченного порошкового материала, содержащего Co – 99,6 %.

7. Показано, что при наномодифицировании макрообразцов нанопорошками относительная плотность спеченных образцов, полученных методами искрового плазменного спекания и холодного прессования с последующим спеканием, увеличивается на 2,4–8 %. Твердость и прочность при изгибе возрастают на 7–21 % и 22–63 % соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bhushan, Bharat (Ed.). Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition. Berlin: Verlag Heidelberg. 2017. 1500 p.
- 2 Hahn H., Padmanabhan K.A. Mechanical response of nanostructured materials. *Nanostructured Materials*. 1995. V. 6. № 1-4. P. 191-200.
- 3 Гудилин Е.А. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. Наноструктурированные материалы. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2006. 116 с.
- 4 Ярославцев А.Б., и др. Наноматериалы. Свойства и перспективные приложения / отв. ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир. 2015. 456 с.
- 5 Spaldin N.A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Cambridge: Cambridge University Press. 2010. 290 p.
- 6 Chumakov V., Stolarchuk O., Ostrizhnoi M. Electrical Exploding Wires as the Source of Nanoparticles. *American Journal of Nanosciences*. 2016. V. 2. № 4. P. 51-55.
- 7 Hirayama Y., Takagi K. Evaluation of compositional homogeneity of Fe-Co alloy nanoparticles prepared by thermal plasma synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 792. P. 594-598.
- 8 Nguyen T.H., Nguyen V.M., Danchuk V.N., et al. Kinetic Characteristics of the Process of Synthesis of Nickel Nanopowder by the Chemical Metallurgy Method. *Nanotechnologies in Russia*. 2020. V. 15(2). P. 146-152.
- 9 Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidzuguri E.L. Producing Iron Nanopowders from Iron Ore. *Steel in Translation*. 2005. V. 35. № 3. P. 17-21.
- 10 Singh N., Sharma S., Parkash O., et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $Fe_{(100-x)}Ni_{(x)}$ Alloy Powders by Auto-combustion and Hydrogen Reduction. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019. V. 28. P. 5441-5449.
- 11 Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: Учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 365 с.
- 12 Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учебное пособие для высш. учеб. заведений. М.: Изд. центр «Академия». 2005. 192 с.
- 13 Новые материалы. Коллектив авторов. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС. 2002. 736 с.
- 14 Повстугар В.И., Быстров С.Г., Ломаева С.Ф., Михайлова С.С. Способы фиксации высокодисперсных частиц для АСМ-исследований. Материалы всероссийского совещания «Зондовая микроскопия 2000». Нижний Новгород.: ИФН РАН. 2000. С. 337-341.

- 15 Ломаева С.Ф., Повстугар В.И., Быстров С.Г., и др. АСМ-исследования высокодисперсных нанокристаллических порошков железа. Материалы всероссийского совещания «Зондовая микроскопия 2000». Нижний Новгород.: ИФН РАН. 2000. С. 75-79.
- 16 Cangiano M.D.L.A., Ojeda M.W., Carreras A.C., Gonzales J.A., Ruiz M.D.C. A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu-Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides. *Materials characterization*. 2010. № 61. P. 1135-1146.
- 17 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. М.: Физматлит. 2005. 416 с.
- 18 Radev D.D. Mechanical synthesis of nanostructured titanium-nickel alloys. *Advanced powder technology*. 2010. № 21. P. 477-482.
- 19 Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
- 20 Wang Z.H., Choi C.J., Kim B.K., Kim J.C., Zhang Z.D. Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process. *Journal of alloys and compounds*. 2003. № 351. P. 319-323.
- 21 Djekoun A., Boudinar N., Chebli A. Characterization of Fe and Fe₅₀Ni₅₀ ultrafine nanoparticles synthesized by inert gas-condensation method. *Physica B*. 2009. № 404. P. 3824-3829.
- 22 Kim W., Park J.S., Sung C.Y., Ahn J.G., Lee J.C. Cu-Ni-P alloy nanoparticles prepared by electrical wire explosion. *Journal of alloys and compounds*. 2008. № 465. L4-L6.
- 23 Wei Z., Yan P., Feng W. Microstructural characterization of Ni nanoparticles prepared by anodic arc plasma. *Materials characterization*. 2006. № 57. P. 176-181.
- 24 Wei Z., Xia T.D., Ma J. Processing parameters for Cu nanopowders prepared by anodic arc plasma. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007. № 17. P. 128-132.
- 25 Хомченко Ю.И., Василенко В.П., Радкевич Л.С. Процесс разложения формиатов железа, кобальта, никеля и меди. *Порошковая металлургия*. 1977. № 5. С. 7-12.
- 26 Veintemillas-Verdaguer S., Bomati O., Morales M.P. Iron ultrafine nanoparticles prepared by aerosol laser pyrolysis. *Materials Letters*. 2003. № 57. P. 1184-1189.
- 27 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит. 2010. 456 с.
- 28 Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты. *Природа*. 2000. № 7. С. 58-70.
- 29 Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы, классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. М.: 2007. 125 с.
- 30 Li Y., Lin C., Cao R. Study on nanometer ε-cobalt powder prepared by precipitation-hydrogen reduction in Co(II)-(NH₄)₂CO₃-H₂O system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010. V. 28. P. 270-273.

- 31 Narayanan S., Unnikrishnan R. Acetone hydrogenation over co-precipitated and Ni/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1998. V. 94. P. 1123-1128.
- 32 Shao H., Huang Y., Lee H., et al. Effect of PVP on the morphology of cobalt nanoparticles prepared by thermal decomposition of cobalt acetate. *Current Applied Physics*. 2006. № 6. P. 195-197.
- 33 Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. *Успехи физических наук*. 1998. Т. 168. № 1. С. 55-83.
- 34 Губин С.П., Кокшаров Ю.Л. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц. *Неорганические материалы*. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287-1304.
- 35 Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П., Измайлова В.Н., Новоженец А.А., Рохленко А.А., Туловская З.Д., Шиц Л.А., Ямпольская Г.П. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия. 1984. 392 с.
- 36 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов. М.: Высшая школа. 2004. 448 с.
- 37 Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука. 1978. 368 с.
- 38 Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
- 39 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. М.: Химия. 1989. 464 с.
- 40 Wang H., Liu P., Cheng X., et al. Effect of surfactants on synthesis of TiO₂ nano-particles by homogeneous precipitation method. *Powder Technology*. 2008. V. 188. P. 52-54.
- 41 Dumbrava A., Prodan G., Moscalu F. Investigations on the influence of surfactant in morphology and optical properties of zinc oxide nanopowders for dye-sensitized solar cells applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013. V. 16. P. 1095-1104.
- 42 Tao Y., Shao J., Wang J., et al. Morphology control of Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} nanopowder synthesized by sol-gel method using PVP as a surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 484. P. 729-733.
- 43 Saha S., Banerjee A., Banerjee S., et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite using surfactant template systems: Role of templates in controlling morphology. *Materials Science and Engineering*. 2009. V. 29. P. 2294-2301.
- 44 Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Том 2. Формование и спекание: учебник для вузов. М.: МИСиС. 2002. 320 с.

45 Болдырев В.В., и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Отв. ред. Е.Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд. СО РАН. 2009. 343 с.

46 Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., и др. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 2. С. 47-59.

47 Поварова К.Б., Алымов М.И., и др. Структура и свойства компактных образцов тяжелых сплавов системы W-Ni-Fe-Co, приготовленных из нанопорошков. Металлы. 2008. № 1. С. 65-69.

48 Хмелев В.Н., и др. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. Бийск: АлтГТУ. 2010. 203 с.

49 Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Еремеева Ж.В., Ситников Н.Н., Казаков В.А. Алюмоматричные композиты с малыми добавками наночастиц оксидных материалов. Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 13-20.

50 Вершинин И.Н., Вершинин Н.П. Аппараты с вращающимся электромагнитным полем. Сальск: ООО «Передовые технологии XXI века». 2007. 368 с.

51 Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Киев: Изд. «Техника». 1976. 144 с.

52 Аппарат вихревого слоя ферромагнитных частиц АВЭП (АВС). <https://globecore.ru/products/intensif/avs.html> (дата обращения: 11.02.2021).

53 Кафаров В.В., Логвиненко Д.Д., и др. Исследование критического коэффициента заполнения аппарата с вихревым слоем ферромагнитными частицами. Химическое и нефтяное машиностроение. 1973. № 11. С. 19-20.

54 Костицын М.А. Повышение эксплуатационных характеристик неформованной муллитокорундовой керамики металлургического назначения с использованием нанодисперсных оксидных материалов. Дисс. канд. техн. наук. М.: НИТУ «МИСиС». 2013. 135 с.

55 Pourghahramani P., Forssberg E. Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments. International Journal of Mineral Processing. 2006. V. 79. P. 120-139.

56 Мищенко М.В., Боков М.М., Гришаев М.Е. Активация технологических процессов обработки материалов в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем. Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 3508-3512.

57 Попов П.В., Орешкин В.Д., Жога Л.В. Спеченный твердый сплав. Патент РФ № 2244763. 2005.

- 58 Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П., и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справ. Изд. М.: Металлургия. 1986. 440 с.
- 59 Лякишев Н.П. (ред.). Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение. 1996. 448 с.
- 60 Werner K., Wolf-Dieter N. Arch. Eisenhüttenw. 1964. Bd 40. № 7. P. 569-574.
- 61 Widge S., Goldstein J.I. Metallurgical and Materials Transactions. 1977. V. A8. № 2. P. 309-315.
- 62 Kaufman Z., Nesor H. Metallurgical and Materials Transactions. 1974. V.5. № 7. P. 1617-1621.
- 63 Датий К.А., Попова А.Н., Зюзюкина Е.Н. Влияние температуры на фазовый состав наноструктурированной системы Fe-Co-Ni. Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. Т. 3. № 4. С. 130-134.
- 64 Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press. 2010. 625 p.
- 65 Херд К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах. Успехи физических наук. 1984. Т. 142. С. 331-355.
- 66 Ohno H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. Science. 1998. V. 281. P. 951-956.
- 67 Орленко Ф.Е., Зегря Г.Г., Орленко Е.В. Усиление парамагнитных эффектов при спиновом выстраивании в 2D-полупроводниках. Журнал технической физики. 2008. Т. 78. С. 22-27.
- 68 Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., et al. Effect of magnetic field on the superparamagnetic relaxation in granular Co-Ag samples. Applied Physics Letters. 1998. V. 72. № 16. P. 2053-2055.
- 69 Shimada T., Okuno J., Kitamura T. Chiral Selectivity of Unusual Helimagnetic Transition in Iron Nanotubes: Chirality Makes Quantum Helimagnets. Nano Letters. 2013. V. 13. P. 2792-2797.
- 70 Zubarev A.Y., Ivanov A.O. On the theory of physical properties and phase transitions in ferrosmelectics. Physica A. 2001. V. 291. P. 362-374.
- 71 Петраковская Э.А., Исакова В.Г., Баюков О.А., Великанов Д.А. Суперпарамагнетизм частиц магнетита в порошковом фуллерите C₆₀. Журнал технической физики. 2005. Т. 75. С. 117-120.
- 72 Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., и др. Микроструктура и свойства наногранулированных пленок Co-Sm-O. Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. С. 2198-2203.

- 73 Ильющенко Д.С., Козуб В.И., Ясиевич И.Н. Формирование доменов в пленках магнитных наночастиц со случайным распределением осей анизотропии. *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. С. 1853-1857.
- 74 Гехт Р.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. Магнитный резонанс изотропного суперпарамагнетика. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1976. Т. 70. С. 1300-1311.
- 75 Vjørnerud A., Johansson L. The utility of superparamagnetic contrast agents in MRI: theoretical consideration and applications in the cardiovascular system. *NMR in Biomedicine*. 2004. V. 17. P. 465-477.
- 76 Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Радиоэлектроника, наносистемы, информационные технологии*. 2009. Т. 1. № 1-2. С. 129-147.
- 77 Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г. Б., и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
- 78 Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир. 1993. 272 с.
- 79 Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине. *Бюллетень сибирской медицины*. 2008. № 2. С. 70-78.
- 80 Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. V.46. P. 1222-1244.
- 81 Зимина Т.М., Соловьев А.В., Лучинин В.В., и др. Исследование магнитных наносuspensions биомедицинского применения. *Биотехносфера*. 2011. № 1-2. С. 62-72.
- 82 Hergt R., Dutz S., Muller R., et al. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. V.18. P. 2919-2934.
- 83 Богачев Ю.В., Марченко Я.Ю., Николаев Б.П. Исследования ЯМР контрастирующих свойств суперпарамагнитных наночастиц оксида железа. *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2012. № 2. С. 10-15.
- 84 Wang F., Tang Y., Zhang B., et al. Preparation of novel magnetic hollow mesoporous silica microspheres and their efficient adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. V. 386. P. 129-134.
- 85 Liu C., Shan Y., Zhu Y., et al. Magnetic monolayer film of oleic acid stabilized Fe₃O₄ particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films*. 2009. V. 518. P. 324-327.

- 86 Russo P., Acierno D., Palomba M., et al. Ultrafine Magnetite Nanopowder: Synthesis, Characterization, and Preliminary Use as Filler of Polymethylmethacrylate Nanocomposites. *Journal of Nanotechnology*. 2012. 728326.
- 87 Rosensweig R.E. Theory for stabilization of magnetic colloid in liquid metal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V. 201. P. 1-6.
- 88 Soleimani H., Abbas Z., Yahya N., et al. Reflection and Transmission Coefficient of Yttrium Iron Garnet Filled Polyvinylidene Fluoride Composite Using Rectangular Waveguide at Microwave Frequencies. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. V. 13. P. 8540-8548.
- 89 Keating K., Knight R., Tufano K.J. Nuclear magnetic resonance relaxation measurements as a means of monitoring iron mineralization processes. *Geophysical Research Letters*. 2008. V. 35. L19405.
- 90 Rinck P.A. *Magnetic Resonance in Medicine. The Basic Textbook of the European Magnetic Resonance Forum*. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1993. 246 p.
- 91 Na H.B., Song I.C., Hyeon T. Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents. *Advanced Materials*. 2009. V. 21. P. 2133-2148.
- 92 Chen D.X., Sun N., Huang Z.J., et al. Experimental study on T_2 relaxation time of protons in water suspensions of iron-oxide nanoparticles: Effects of polymer coating thickness and over-low $1/T_2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. V. 322. P. 548-556.
- 93 Chen T.J., Cheng T.H., Chen C.Y. Targeted Herceptin-dextran iron oxide nanoparticles for noninvasive imaging of HER2/neu receptors using MRI. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2009. V. 14. P. 253-260.
- 94 Nikolaev B.P., Marchenko Ya.Yu., Yakovleva L.Yu., et al. Magnetic Epidermal Growth Factor Conjugate for Targeted Delivery to Grafted Tumor in Mouse Model. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2013. V.49(1). P. 429-435.
- 95 Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., и др. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа. *Сибирский онкологический журнал*. 2008. № 3. С. 50-57.
- 96 Schwalbe M., Buske N., Vetterlein M., et al. The Carboxymethyl Dextran Shell is an Important Modulator of Magnetic Nanoparticle Uptake in Human Cells. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2006. V. 220. P. 125-131.
- 97 Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками. Дисс. канд. техн. наук. М.: ПХТУ. 2016. 270 с.

- 98 Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания. Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. 2012. 59 с.
- 99 Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2-е издание, переработанное и дополненное. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. 1984. 312 с.
- 100 Тихомиров С.А. Закономерности консолидации металлических нанопорошков никеля и железа. М.: ИМЕТ РАН. 2007. 26 с.
- 101 Борыняк Л.А., Чернышев А.П. Метод расчета эквивалентной температуры спекания нанопорошков. Материаловедение. 2013. № 2(59). С. 39-43.
- 102 Матренин С.В., и др. Спекание нанодисперсного порошка железа. Перспективные материалы. 2008. № 4. С. 81-87.
- 103 Анциферов В.Н., Анциферова И.В. Особенности процессов спекания с использованием наноразмерных твердосплавных порошков. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2015. Т. 17. № 2. С. 66-76.
- 104 Nguyen V.M., Konyukhov Y., Karunakaran G., Ryzhonkov D., et al. Enhancement of Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material via Nano Modification and Magnetic Mixing Processed Under Spark Plasma Sintering. Metals and Materials International. 2017. V. 23. P. 532-542.
- 105 Матренин С.В., Овечкин Б.Б., Садилов Д.Д. Спекание нанопорошков молибдена и вольфрама. Вестник науки Сибири. 2011. № 1(1). С. 149-154.
- 106 Fella F., et al. Nanostructured cobalt powders synthesised by polyol process and consolidated by Spark Plasma Sintering: Microstructure and mechanical properties. Materials Characterization. 2012. V. 69. P. 1-8.
- 107 Tang C.F., et al. Spark plasma sintering cobalt base superalloy strengthened by Y-Cr-O compound through high-energy milling. Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 204. № 1. P. 111-116.
- 108 Шичалин О.О., Драньков А.Н. Применение технологии искрового плазменного спекания для получения керамических материалов перспективных для иммобилизации радионуклидов. Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки. Новосибирск. 2013. С. 221-231.
- 109 Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов. М.И. Основы технологий и применение наноматериалов: Монография. М.: Физматлит. 2012. 208 с.
- 110 Povarova K.B., Alymov M.I., Gavrilin O.S., et al. Effect of the conditions of sintering W-Ni-Fe-Co heavy alloy nanopowders on the structure and density of compacted samples. Russian Metallurgy (Metally). 2007. V. 2007. № 6. P. 499-505.

111 Нгуен В.М., Нгуен Т.Х., Конюхов Ю.В., Голов И.Р., Ха Н.Т. Влияние энергомеханической обработки на механические свойства Co-Cr-Mo сплавов, полученных методом искрового плазменного спекания. Перспективные материалы. 2021. № 3. Р. 55-64.

112 Nguyen V.M., Khanna R., Konyukhov Y., Nguyen T.H., Burmistrov I., Levina V., Golov I., Karunakaran G. Spark Plasma Sintering of Cobalt Powders in Conjunction with High Energy Mechanical Treatment and Nanomodification. Processes. 2020. V. 8(5). 627.

113 Смеситель С 2.0 «ТУРБУЛА». http://vt-spb.ru/catalog/spetsialnoe_tekhnologicheskoe_oborudovanie/smesiteli/smesitel_s_2_0/(дата обращения: 11.02.2021).

114 Установка LABOX-650. <http://sci-eq.misis.ru:81/Equipment/Detail/?UserKey=-Labox-650> (дата обращения 11.02.2021).

115 Печь ВМС-22-10,5. <https://nanokerc.ru/технологическое/высокотемпературные-печи> (дата обращения 11.02.2021).

116 Борыняк Л.А., Чернышев А.П. Метод расчета эквивалентной температуры спекания нанопорошков. Материаловедение. 2013. № 2(59). С. 39-43.

117 Анциферов В.Н., Анциферова И.В. Особенности процессов спекания с использованием наноразмерных твердосплавных порошков. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2015. Т. 17. № 2. С. 66-76.

118 Термоанализатор SDT Q600. <http://specord.ru/termoanaliz-derivatografy/16-termoanalizator-sdt-q600> (дата обращения 11.02.2021).

119 Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Методы исследования характеристик и свойств металлов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»: Лаб. практикум. М.: МИСиС. 2013. 138 с.

120 Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 632 с.

121 Полуширина рефлекса: формула Шеррера. <http://nano.msu.ru/files/materials/IV/autumn2011/expmethods/lecture07.pdf> (дата обращения 11.02.2021).

122 Связь удельной поверхности и среднего размера частиц. http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/1472/5/1334892_guide.pdf (дата обращения 11.02.2021).

123 Вибрационный магнитометр LAKE SHORE 7410. <https://nanocomposites.spbu.ru/ru/research/vibratsionnyj-magnitometr-lake-shore-7410> (дата обращения 11.02.2021).

124 Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3SB. <https://misis.ru/university/struktura-universiteta/kafedry/12/equipment/> (дата обращения 11.02.2021).

- 125 JSM-7600F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope. <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html> (дата обращения 11.02.2021).
- 126 Просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 ABOMEGA. <http://tem.genebee.msu.ru/equipment.htm> (дата обращения 11.02.2021).
- 127 Axio Observer D1m. <http://www.nexsys.ru/zeiss.htm> (дата обращения 11.02.2021).
- 128 Пикнометр Ultracycrometer 1000. <http://www.rusnanonet.ru/nns/18734/equip/?page=18818> (дата обращения 11.02.2021).
- 129 Микротвердомеры Tukon 1102. <http://impuls-vibro.ru/mikrotverdomer-tukon-1102.html> (дата обращения 11.02.2021).
- 130 Испытательные машины Instron 5966. <https://www.axalit.ru/catalog/ispitatelnye-mashiny-universalnye-ispitatelnye-mashiny/ispitatelnye-mashiny-serii-instron> (дата обращения 11.02.2021).
- 131 Смирнов Е.В., Конюхов Ю.В., Смирнова А.С., и др. Влияние поверхностно-активного вещества на морфологию и структуру наночастиц гетита. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 10. С. 56-59.
- 132 Конюхов Ю.В., Левина В.В., Рыжонков Д.И., Пузик И.И. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 158-163.
- 133 Kruisa F.E., Fissana H., Peleda A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. J. Aerosol Sci. 1998. V. 29(5-6). P. 511-535.
- 134 Ermolenko A., Vikulova M., Shevelev A., Mastalygina E., Offor P.O., Konyukhov Y., Razinov A., Gorokhovskiy A., Burmistrov I. Sorbent Based on Polyvinyl Butyral and Potassium Polytitanate for Purifying Wastewater from Heavy Metal Ions. Processes. 2020. V. 8(6). 690.
- 135 Konyukhov Y.V. Heavy-metal extraction from wastewater by means of iron nanopowder. Steel Transl. 2018. V. 48(2). P. 135-141.
- 136 Binder K. Statistical mechanics of finite three-dimensional Ising models. Physica. 1972. V. 62(4). P. 508-526.
- 137 Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. J. Magn. Mater. 2000. V. 214. P. 195-203.
- 138 El-Gendy A.A., Ibrahim E.M.M., Khavrus V.O., Krupskaya Y., Hampel S., Leonhardt A., Büchner B., Klingeler R. The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties. Carbon. 2009. V. 47(12). P. 2821-2828.
- 139 Hinotsu T., Jeyadevan B., Chinnasamy C.N., Shinoda K., Tohji K. Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process. J. Appl. Phys. 2004. V. 95. 7477.

- 140 Jia X., Chen D., Jiao X., He T., Wang H., Jiang W. Monodispersed Co, Ni-Ferrite Nanoparticles with Tunable Sizes: Controlled Synthesis, Magnetic Properties, and Surface Modification. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112(4). P. 911-917.
- 141 Joseyphus R.J., Shinoda K., Kodama D., Jeyadevan B. Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties. *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 123(2-3). P. 487-493.
- 142 Shokrollahi H. Structure, synthetic methods, magnetic properties and biomedical applications of ferrofluids. *Materials Science and Engineering C*. 2013. V. 33. P. 2476-2487.
- 143 Mohapatra J., Xing M., Elkins J., Liu J.P. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys. *J. Alloy. Compd.* 2020. V. 824. 153874.
- 144 Zhu K., Ju Y., Xu J., Yang Z., Gao S., Hou Y. Magnetic Nanomaterials: Chemical Design, Synthesis, and Potential Applications. *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 404-413.
- 145 Solanki V., Lebedev O.I., Seikh M.M., Mahato N.K., Kundu A.K. Synthesis and characterization of Co-Ni and Fe-Ni alloy nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 42015. P. 39-44.
- 146 Raanaei H., Eskandari H., Mohammad-Hosseini V. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co-Ni alloy processed by mechanical alloying. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 39815. P. 190-195.
- 147 Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Beilstein M.K.D. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 1050-1074.
- 148 Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1770-1783.
- 149 Kalia S., Kango S., Kumar A., Haldorai Y., Kumari B., Kumar R. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. *Colloid Polym. Sci.* 2014. V. 292. P. 2025-2052.
- 150 Jänis A., Olsson R.T., Savage S.J., Gedde U.W., Klement U. Microwave absorbing properties of ferrite-based nanocomposites. *Behav. Mech. Multifunct. Compos. Mater.* 2007. V. 6526. P. 1-10.
- 151 Jartych E. On the magnetic properties of mechanosynthesized Co-Fe-Ni ternary alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 209-216.
- 152 Rodrigues A.P.G., Gomes D.K.S., Araújo J.H., Melo D.M.A., Oliveira N.A.S., Braga R.M. Nanoferrites of nickel doped with cobalt: Influence of Co^{2+} on the structural and magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 374. P. 748-754.

- 153 Chokprasombat K., Pinitsoontorn S., Maensiri S. Effects of Ni content on nanocrystalline Fe-Co-Ni ternary alloys synthesized by a chemical reduction method. *J. Magn. Mater.* 2016. V. 405. P. 174-180.
- 154 Zelensky V.A., Ankudinov A.B., Alymov M.I., Rubtsov N.M., Tregubova I.V. Application of nickel nanopowders of different morphology for the synthesis of highly porous materials by powder metallurgy. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 558. 012055.
- 155 Alymov M., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S. Preparation and characterization of iron nanoparticles protected by an oxide film. *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. P. 911-915.
- 156 Колесников Е.А., Пузик И.И., Степарева Н.Н., Левина В.В., Полушин Н.И., Кузнецов Д.В., Чупрунов К.О. Влияние условий синтеза на дегидратацию оксида алюминия, полученного методом химического осаждения. *Перспективные материалы.* 2011. № 11. С. 316-320.
- 157 Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Chuprunov K.O., et al. Kinetic regularities of reduction of oxide and hydroxide powder materials based on iron, nickel, and copper with various dispersities. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2012. V. 53. P. 315-320.
- 158 Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: *Металлургия.* 1986. 440 с.
- 159 Novakova A.A., Antonov A.N., Gendler T.S., Kolesnikov E.A., Puzik I.I., Levina V.V. The Influence of Surface Active Substances Various Concentrations on Goethite Nanoparticles Magnetic Properties. 2012. V. 190. P. 447-450.
- 160 Taylor A., Sinclair H. On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method. *Proceedings of the Physical Society.* 1945. V. 57. P. 126-135.
- 161 Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Ovcharenko V.I., Dativ K.A., Popova A.N., Bogomyakov A.S. Phase Composition and Magnetic Properties of Nanostructured Fe-Co-Ni Powders. *Phys. Status Solidi.* 2018. V. 255. 1700175.
- 162 Muratov D.G., Kozhitov L.V., Karpenkov D.Yu., Yakushko E.V., Korovin E.Yu., Vasil'ev A.V., Popkova A.V., Kazaryan T.M., Shadrinov A.V. Synthesis and Magnetic Properties of Fe-Co-Ni/C Nanocomposites. *Russian Physics Journal.* 2018. V. 60. P. 1924-1930.
- 163 Muratov D.G., Kozhitov L.V., Emelyanov S.G., Vasilyev A.V., Popkova A.V., Pavlova A.A. Synthesis of Nanoparticles of Fe-Co-Ni Three-component Alloy Capsulated into Carbon Matrix of Fe-Co-Ni/C Nanocomposites. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. V. 6. № 3. 03037.
- 164 Барабаш С.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Киев.: *Наукова думка.* 1986. 598 с.
- 165 Coey J.M.D. *Magnetism and Magnetic Materials.* Cambridge University Press: Cambridge. 2010. 614 p.

- 166 Kurian M., Thankachan S., Nair D.S., Aswathy E.K., Aswathy B., Arathy T., Binu Krishna K.T. Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods. *J. Adv. Ceram.* 2015. V. 4. P. 199-205.
- 167 Beddow J.K. *Particulate Science and Technology*. Chemical Publishing: New York. 1980. 740 p.
- 168 Bottoni G., Candolfo D., Cecchetti M., Corradi A.R., Masoli F. Influence of the packing density on the coercivity of iron particles for magnetic recording. *J. Magn. Magn. Mater.* 1993. V. 120. P. 167-171.
- 169 Bottoni G., Candolfo D., Cecchetti A., Masoli F. Interparticle interactions and magnetic parameters of iron powders for magnetic recording. *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 116. P. 285-290.
- 170 Ramesh S.R., Ramanand A., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nanoparticles and nanorods. *J. Alloy. Compd.* 2013. V. 563. P. 6-11.
- 171 Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A., Ponnusamy S. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nanosheet via polymer assisted co-precipitation method. *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 483-485.
- 172 Nairan A., Khan M., Khan U., Iqbal M., Riaz S., Naseem S. Temperature-dependent magnetic response of antiferromagnetic doping in cobalt ferrite nanostructures. *Nanomaterials*. 2016. V. 6(4). 73.
- 173 Maaz K., Karim S., Mumtaz A., Hasanain S.K., Liu J., Duan J.L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 1838-1842.
- 174 Ouaisa M., Benyoussef A., Abo G.S., Ouaisa S., Hafid M., Belaiche M. Effects of Crystal Fields and Exchange Interactions on Magnetic Properties of Nickel Spinel Ferrite. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 1371-1377.
- 175 Perron H., Mellier T., Domain C., Roques J., Simoni E., Drot R., Catalette H. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe_2O_4 : A periodic density functional theory approach. *J. Phys. Condens. Mater.* 2007. V. 19. 346219.
- 176 Novák P. *Advanced Powder Metallurgy Technologies*. Materials. 2020. V. 13(7). 1742.
- 177 Eremeeva Z.V., Panov V.S., Myakisheva L.V., Nepapushev A.A., Sidorenko D.A., Pavlik A.V., Apostolova E.V., Lizunov A.I. Structure and properties of dysprosium titanate powder produced by the mechanochemical method. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018. V. 59(3). P. 304-310.
- 178 Tokita M. Recent and future progress on advanced ceramics sintering by Spark Plasma Sintering. *Nanotechnologies in Russia*. 2015. V. 10(3-4). P. 261-267.
- 179 Naimi F., Minier L., Le Gallet S., Couque H., Bernard F. Dense Nanostructured Nickel Produced by SPS from Mechanically Activated Powders: Enhancement of Mechanical Properties, *Journal of Nanomaterials*. 2013. V. 2013. 674843.

180 Bobkov A.L., Varyan I.A. Verification of the evolution model of the production structure of enterprises manufacturing components for motor vehicles using cluster analysis. Proceedings of the 1st International Conference on Automotive Industry 2020. Mladá Boleslav (Czech). 2020. P. 30-39.

181 Нгуен Т.Х., Минь Н.В., Ха Н.Т., Конюхов Ю.В. Влияние эффекта наномодифицирования и энергомеханической обработки на процесс искрового плазменного спекания микронных порошков железа. 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ. Секция «НБИК-технологий». М.: МФТИ. 2020. с. 27.

182 Kuznetsov D.V., Kostitsyn M.A., Konyukhov Y.V., et al. Development of a procedure for modifying nanomaterials of mullite-corundum mixes in equipment with a high-intensity rotating electromagnetic field. Refractories and Industrial Ceramics. 2012. № 1. P.54-58.

183 Nguyen V.M., Karunakaran G., Konyukhov Y. Effect of Mixing Modes and Nano Additives on the Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material Under Spark Plasma Sintering. Journal of Cluster Science. 2017. V. 28(4). P. 2157-2165.

184 Нгуен В.М., Танг С.З. Влияние модифицирования нанопорошками Fe, Ni и энергомеханической обработки на поведение искрово-плазменного спекания материалов на основе W. IV-й Всероссийский конкурс научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение». Томск: Издательство ТПУ. 2017. С. 5.

185 Нгуен Т.Х., Конюхов Ю.В., Нгуен В.М., Лилеев А.С., Танг В.Ф. Применение нанопорошков железа и энергомеханической обработки исходной шихты для повышения плотности изделий, спеченных методом искрового плазменного спекания. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallor. 2021. № 4. С. 46-52.

186 Karunakaran G., Nguyen V.M., Konyukhov Y., et al. Effect of Si, B, Al₂O₃ and ZrO₂ nanomodifiers on the structural and mechanical properties of Fe+0.5 % C alloy. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2017. V. 17(3). P. 669-676.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ по испытаниям нанодисперсных Fe-Co-Ni связок для изготовления особо-мелкозернистого твердого сплава BK10 OM

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора

ФГУП «ВНИИТС»

А.А.Тамбовцева



«10» февраля 2021 г.

Заключение

по испытаниям нанодисперсных Fe-Co-Ni связок, полученных аспирантом НИТУ «МИСиС» Нгуеном Т.Х., для изготовления особо-мелкозернистого твердого сплава BK10 OM

Настоящим заключением подтверждаем, что применение нанодисперсных Fe-Co и Fe-Ni связок в количестве 1% масс. для изготовления твердосплавных инструментов на основе карбида вольфрама позволило снизить время спекания в два раза за счет равномерного распределения связующего. Доля карбидных зерен с размером менее 1 мкм в опытном образце составила более 70 %, что свидетельствует о получении особо-мелкозернистой структуры, необходимой для формирования высокопрочных качественных изделий.

Зав. лабораторией №4

ФГУП «ВНИИТС»

Золотарева Н.Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

АКТ апробации использования нанопорошков Fe и Co в качестве модификаторов для создания постоянных магнитов на основе Fe-Cr-Co сложной формы посредством МИМ-технологии



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

СПЕЦМАГНИТ

127238, г. Москва, Дмитровское шоссе, 58

Тел./факс (495) 482.00.08

Тел. (499) 488.67.10; (495) 482.34.39

www.s-magnet.ru E-mail: s-magnet@mail.ru

ИНН 7713752430 / КПП 771301001 / ОГРН 1127746619692

АКТ

апробации использования нанопорошков Fe и Co в качестве модификаторов для создания постоянных магнитов на основе Fe-Cr-Co сложной формы посредством МИМ-технологии

Посредством МИМ-технологии была изготовлена партия Fe-Cr-Co магнитов с добавками нанопорошков Fe и Co, полученных Нгуеном Т.Х. в рамках диссертационной работы «Получение Fe-Co-Ni нанопорошков для создания магнитных материалов и спеченных изделий с улучшенными механическими свойствами».

В гранулят были добавлены нанопорошки Fe и Co в количестве 0,5 масс. %. Затем «зеленые» заготовки на основе металлического порошка Fe-Cr-Co с 10 масс. % Co и связки на основе полиоксиметилена подвергали спеканию и термомагнитной обработке.

Магниты на основе наномодифицированных сплавов характеризуются меньшим количеством дефектов и более высокими значениями плотности по сравнению с магнитами, полученными без применения добавок нанопорошков. Средний размер зерна данных магнитов составил 200–300 мкм. Магнитные свойства образцов имели значения $H_{св} = 39,6$ кА/м и $B_r = 1,122$ Тл.

Полученные результаты показали эффективность применения нанопорошков Fe и Co для повышения структурно-механических свойств постоянных магнитов и успешно интегрированы в технологию производства постоянных магнитов на основе системы Fe-Cr-Co на производственной площадке АО «Спецмагнит».

Главный конструктор

АО «Спецмагнит»



А.В. Камынин