

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ Fe-Co-Ni***К. А. Датий, А. Н. Попова, Е. Н. Зюзюкина***PHASE STRUCTURE OF Fe-Co-Ni NANOSYSTEMS: TEMPERATURE EFFECT***К. А. Datiy, A. N. Popova, E. N. Zyuzukina*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант мол_а № 14-03-31648 и Министерства образования и науки РФ госзадание № 2014/64, с использованием оборудования КемЦКП КемНЦ СО РАН.

Статья посвящена исследованию процессов, которые возникают при нагревании в вакууме двухфазных порошков системы Fe – Co – Ni. Образцы синтезированы методом жидкофазного восстановления гидразингидратом растворов солей в сильнощелочной среде. При попытке построения диаграммы фазовых состояний изучаемой наноструктурированной системы возникли вопросы, связанные с отклонением полученной диаграммы от литературных данных. Сделано предположение, что существенное расширение двухфазных областей связано с явлением наноразмерности.

The processes occurring in biphasic powders of Fe – Co – Ni at heating in vacuum are studied in the paper. Samples are synthesized by hydrazinehydrate reduction of metal salts in aqua solutions at highly alkaline medium. When drawing phase diagrams of the nanostructured systems some questions related to the deviation of the diagram from literature data were to be solved. It is suggested that a significant expansion of biphasic region is due to the nanodimension.

Ключевые слова: наноструктурированные порошки, твердые растворы, фазовый состав, фазовые переходы, срез диаграммы фазовых состояний.

Keywords: nanopowders, phase structure, solid solutions, phase transformation.

Введение

Повышенный интерес к исследованиям и разработкам в области получения и исследования наноразмерных многокомпонентных систем не снижается [1 – 2; 7 – 8; 10 – 11]. Перспективным объектом исследования, с точки зрения создания из них или на их основе новых конкурентоспособных функциональных материалов, являются нанопорошки подгруппы железа, особого внимания заслуживают трехкомпонентные порошки железо-кобальт-никель (Fe – Co – Ni) [5].

Однако в открытом доступе практически отсутствуют систематические исследования получения многокомпонентных наноразмерных и наноструктурированных систем Fe – Co – Ni химическими методами. Данная работа входит в комплекс исследований по изучению физико-химических свойств наноструктурированных порошков системы Fe – Co – Ni, получаемых совместным восстановлением гидразингидратом в щелочной среде водных растворов солей металлов. В статье детально рассматриваются вопросы формирования твердых растворов и определения границ взаимной растворимости выбранных металлов друг в друге. Данные по фазовому составу многокомпонентных систем крайне важны как при практическом применении, так и при изучении их свойств, включая разнообразные трансформации, происходящие при воздействии различных факторов. В тоже время изучение фазового состава твердых растворов сопряжено с трудностями, особенно в области относительно невысоких температур, связанными с большой длительностью достижения равновесия. Очевидно, поэтому данных о фазовом составе в отношении трехкомпонентных систем практически нет.

Методы исследования

Порошки, изучаемой системы, получали по методике, описанной в [6]. Фазовый состав, структуру и параметры кристаллических решеток наноструктурированных порошков (НСП) металлов определяли методом рентгеновской дифракции на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (FeK α -излучение, $\lambda = 1,93604\text{\AA}$, Mn фильтр на вторичном пучке) по методу поликристалла). Изменения фазовых состояний наноразмерных систем наблюдались in-situ при помощи высокотемпературной камеры “Anton Paar” НТК 1200 N (стабильность температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$) в интервале температур 30 – 600 $^\circ\text{C}$ в условиях вакуума. Аналитическое оборудование для исследований представлено Центром коллективного пользования КемНЦ СО РАН.

Результаты и обсуждение

В работе [9] описан срез диаграммы фазовых состояний для наноструктурированной системы Fe-Co-Ni в котором определен ряд особенностей по сравнению с найденным в литературных источниках высокотемпературным срезом [3; 9] (рис. 1): расширение в составах бедных кобальтом области ОЦК-ГЦК двухфазности, существование в области богатой кобальтом запрещенного правилом Гиббса для равновесных систем трехфазного состояния, размытие межфазных границ ввиду формирования неравновесных твердых растворов. При обсуждении причин этих особенностей на ДФС, были сделаны предположения о их связи с наноразмерностью и температурой получения.

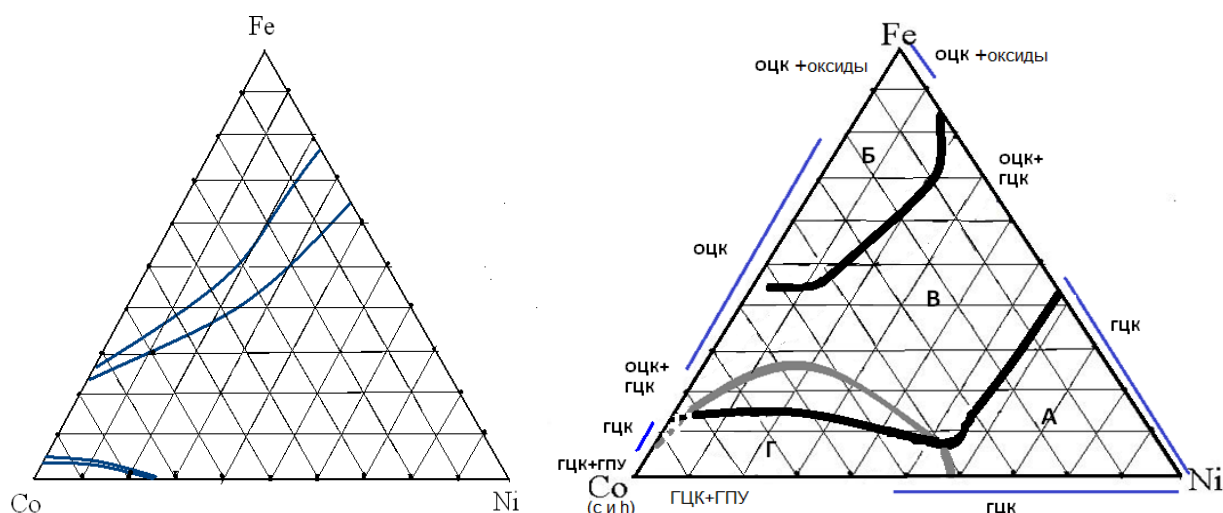


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний системы Fe – Co – Ni (справа), соответствующая условиям получения, в сравнении с изотермическим срезом (около 400 °С) фазовой диаграммы (слева)

Используя возможности высокотемпературной камеры-приставки к дифрактометру Bruker D8 ADVANCE, была проведена серия исследований *in-situ* с нагреванием образцов с разным соотношением ГЦК и ОЦК фаз, типичные из которых были выбраны для сопоставления и описания результатов (состав приведён в таблице): образец № 1 содержит больше ГЦК фазы, образец № 2 – преимущественно ОЦК фазу, а образец № 3 содержит следовые количества ГЦК. Для этого были выбраны образцы с гетерофазным составом с разным соотношением ГЦК и ОЦК фаз: образец 1 содержит больше ГЦК фазы, образец 2 – преимущественно ОЦК фазу, а образец 3 – лишь следовые количества ГЦК (в таблице представлен массовый состав образцов).

Таблица

Состав образцов

№ образца	Состав образцов, масс. %		
	Fe	Co	Ni
1	40	20	40
2	50	20	30
3	45	45	10

Образцы подвергались нагреванию до 200, 400 и 600 °С. При 600 °С выдерживались в течение часа, затем охлаждались до 30 °С, одновременно регистрировалась дифракционная картина.

На полученных дифрактограммах рефлекс плоскости (111) ГЦК фазы находится в диапазоне углов 2θ

55,5 – 56,5°, рефлекс плоскости (110) ОЦК фазы – в диапазоне 57,2 – 57,5°.

На рис. 2 показана сводная картина температурных исследований фазового состава, при рассмотрении которой стоит отметить следующее. Нагревание до 200 °С сопровождается несильным, но заметным сужением дифракционных линий, т. е. укрупнением кристаллитов. Для образца № 3 кроме этого наблюдается небольшое смещение линии ОЦК фазы в большие углы.

Нагревание до 400 °С во всех случаях приводит к превращению ОЦК фазы в ГЦК: в образце № 1 (с наименьшим содержанием железа) – происходит полное превращение, в образце № 2 – остается незначительное количество ОЦК фазы, в образце № 3 – количества ГЦК и ОЦК фаз сопоставимо, рефлекс 110 ОЦК фазы продолжает сползать в большие углы.

При нагревании порошков наноразмерных систем металлов до 600 °С в образце № 2 окончательно исчезает ОЦК фаза, а в образце № 3 происходит более глубокое превращение в ГЦК фазу. На рентгенограммах образцов наблюдается общее смещение рефлексов в большие углы, что свидетельствует об уменьшении параметров решетки в результате удаления из всех фаз железа, имеющего (из трех металлов) самый большой размер атома. Наиболее вероятная причина этого – преимущественное окисление железа. Действительно, помимо описанных трансформаций, на дифрактограммах при нагревании появляются линии сложных оксидных образований (рис. 3).

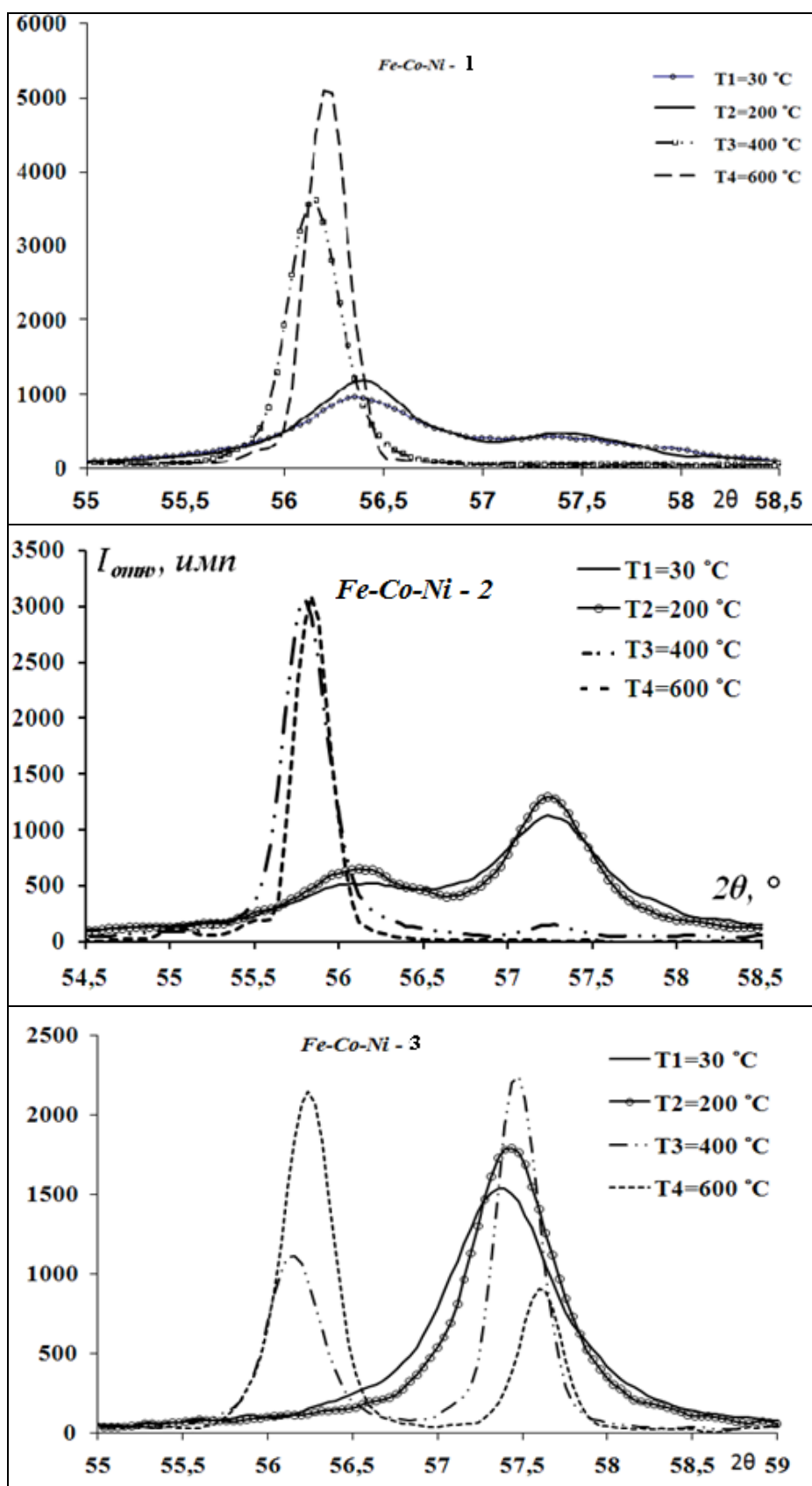


Рис. 2. Дифрактограммы НСП Fe-Co-Ni

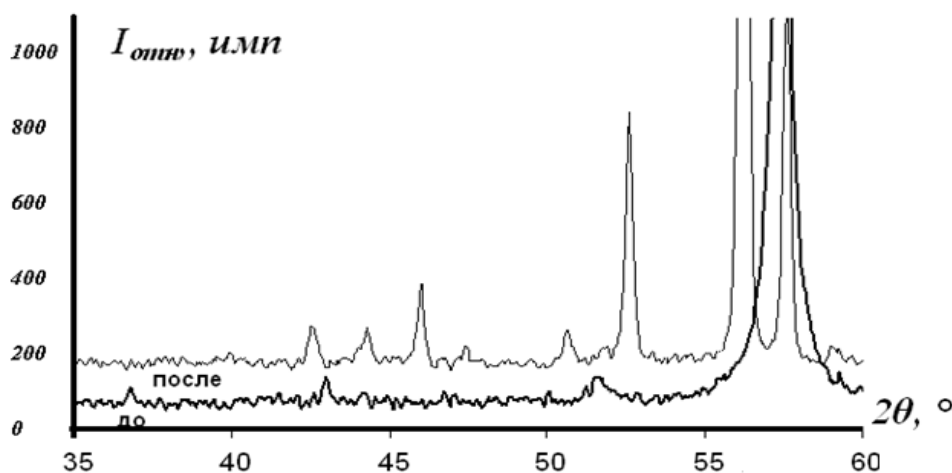


Рис. 3. Дифрактограммы НСП Fe-Co-Ni – 3 (до нагрева и после охлаждения)

Далее представлены результаты по темперированию наноразмерных систем в течение 1 часа (пример на рис. 4) При 400°C существенных изменений не происходит. Можно отметить лишь слабое смещение рефлексов ОЦК и ГЦК фаз образца № 3 в большие углы, согласующееся с более сильным итоговым сдвигом рефлексов при общем термическом воздействии.

При 600°C в образце № 1, гомогенизовавшемся еще при 400°C, никаких изменений в течение часа не происходит. В образцах № 2 (рис. 4) и № 3, содержащих ОЦК фазу, наблюдается сопоставимое смещение рефлекса 111 ГЦК фазы в большие углы. При этом сразу после нагревания до 600°C в образце № 2 ОЦК фаза исчезает окончательно, а в образце № 3 происходит дальнейшее перераспределение между фазами в пользу ГЦК.

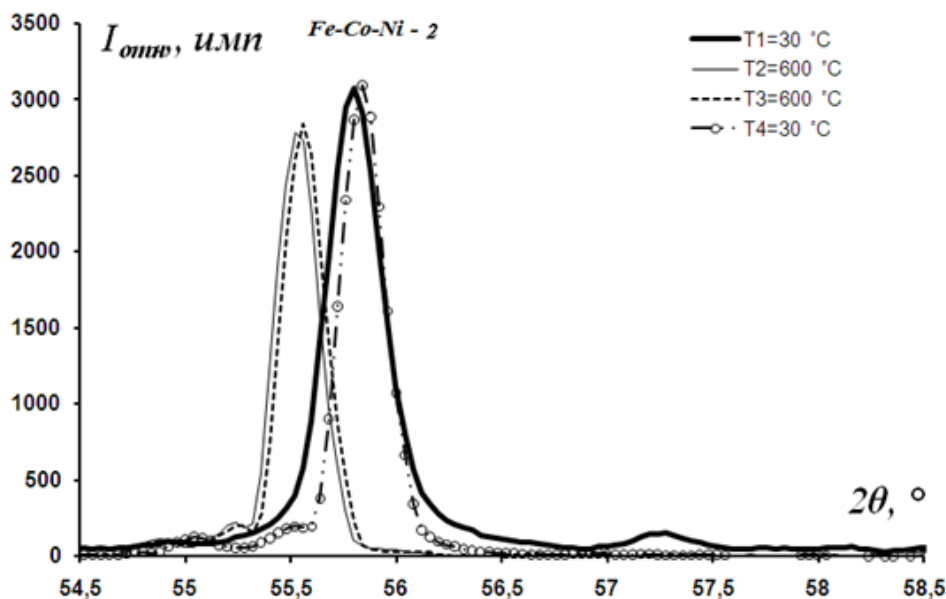


Рис. 4. Дифрактограммы НСП Fe-Co-Ni – 2

Слабые изменения в изотермическом режиме при существенных изменениях в целом (от момента начала нагревания до последующего охлаждения), скорее всего, означают, что основные события (процессы укрупнения кристаллитов и окисления систем) происходят именно во время нагревания.

Наблюдаемые фазовые превращения в основном соответствуют фазовым диаграммам [3; 9]. При нагревании до 400°C, когда происходит существенное укрупнение кристаллитов, фазовый состав, возможно, наиболее близок к равновесному, поскольку нанораз-

мерное состояние должно облегчать обменные процессы, особенно во время структурной перестройки. Однако для достижения фазовых равновесий после укрупнения требуется длительное время. В результате отсутствия достаточной выдержки, охлаждение не сопровождается обратными переходами ГЦК фазы в ОЦК.

Что касается процесса окисления, маловероятно, что оно происходит с участием газообразного кислорода, учитывая, что все эксперименты с нагреванием образцов выполнялись в высокотемпературной при-

ставке при высоком вакууме (давление $10^{-7} - 10^{-9}$ мм рт. ст.). По-видимому, при высокой температуре происходит окисление железа оксидными соединениями кобальта и никеля с одновременным переходом всей оксидной части из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое, что и приводит к смещению металлических рефлексов в процессе нагревания и после него в большие углы. Идентификацию оксидных фаз, ввиду сложного состава, провести затруднительно, можно лишь констатировать, что после нагревания происходит изменение набора более слабых и размытых рефлексов на более интенсивные и более четкие (рис. 3). При относительно небольшом количестве

железа оксидные фазы в исходных порошках не фиксируются.

Выводы

В результате работы по исследованию фазового состава при нагревании исследуемых наноструктурированных систем было установлено, что при повышении температуры фазовый состав наноструктурированных систем Fe-Co-Ni становится близким для макроразмерных систем, дополнительно следует отметить, что границы зон взаимной растворимости компонент друг в друге расширяются, что соответствует найденным в литературе фазовым диаграммам.

Литература

1. Алферов Ж. И. Навстречу золотому веку // Поиск: еженедельная газета научного сообщества. 2008. № 4. С. 11 – 13.
2. Алферов Ж. И. О программе Российской академии наук в области нанотехнологий // Вестник РАН. 2008. № 5. С. 427 – 435.
3. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / ред.: О. А. Банных, М. Е. Дриц. М.: Металлургия, 1986. 439 с.
4. Датий К. А. Получение и физико-химические свойства наноструктурированных порошков Fe - Co - Ni: автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Кемерово: КемГУ, 2013. 24 с.
5. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Колмыков Р. П., Пугачев В. М., Додонов В. Г. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем // Перспективные материалы. 2008. № 6. Ч. 1. С. 249 – 254.
6. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Датий К. А., Додонов В. М., Карпушкина Ю. В. Получение и некоторые свойства наноразмерных порошков системы Fe-Co-Ni // Вестник КемГУ, 2013. № 3(55). Т. 3. С. 77 – 80.
7. Мелихов И. В. Золотое сечение нанотехнологической науки // Вестник РАН. 2007. № 11. С. 988.
8. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
9. Режим доступа: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/BrowseAPD.aspx?d=t&p=Co-Fe-Ni>
10. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Уроки зарубежного нанобума // Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 1. С. 3 – 17.
11. Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности: [пер. с англ.]. М.: Техносфера, 2008. 352 с.

Информация об авторах:

Датий Ксения Алексеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории неорганических наноматериалов ИУХМ СО РАН, zaharov@kemsu.ru.

Kseniya A. Datii – Candidate of Chemistry, Research Associate at the Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Sciences of the Siberian Branch of the RAS.

Попова Анна Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Кемеровского научного центра СО РАН, h991@yandex.ru.

Anna N. Popova – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate, Kemerovo Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Зюзюкина Елена Николаевна – аспирант Кемеровского государственного университета, zaharov@kemsu.ru.

Elena N. Zyuzyukina – post-graduate student at Kemerovo State University.

(Научный руководитель: Захаров Юрий Александрович – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, zaharov@kemsu.ru).

Research advisor: Yury A. Zakharov – Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University).

Статья поступила в редколлегию 31.10.2014 г.