

**ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ Fe-Co-Ni***К. А. Датий, Ю. А. Захаров, Л. М. Хицова***THERMOSTIMULATED PROCESSES ON THE SURFACE OF Fe-Co-Ni NANOSTRUCTURED POWDERS***K. A. Datiy, Yu. A. Zakharov, L. M. Hitsova*

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

В работе рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при нагревании в токе аргона в наноструктурированных порошках Fe-Co-Ni разных фазовых составов, синтезированных методом жидкофазного восстановления гидразингидратом растворов солей в сильнощелочной среде. Методом дериватографии в сочетании с масс-спектрометрией газообразных продуктов изучен состав и количество адсорбированных газов в сопоставлении с элементным составом и пористостью образцов, а также характер (виды) продуктов окисления поверхности порошков и их термические превращения.

The paper considers physical and chemical processes at heating in argon stream of Fe-Co-Ni nanostructured powders of different phase compositions, synthesized by method of liquid-phase reduction of aqueous solutions of metal salts in strong alkaline medium by hydrazine hydrate. The composition and amount of adsorbed gases depending on elemental composition and porosity of samples and the character (kinds) of the oxidation products of the powders surface and their thermal transformations are investigated by derivatography method combined with mass spectrometry of gaseous products.

Ключевые слова: наноструктурированные порошки железа-кобальт-никель, твердые растворы металлов.

Keywords: Fe-Co-Ni nanopowders, solid solutions of metals.

Введение

В макроразмерном состоянии сплавы Fe-Co-Ni ввиду широкого практического использования их изучены подробно, в то время как исследования их в наноразмерном и наноструктурированном состояниях ограничено. В тоже время наноструктурированные металлические порошки (НМП) системы Fe-Co-Ni, весьма интересны как в техническом, так и научном отношении. Возможности их применения главным образом основаны на высоких магнитных свойствах, которые изменяются в широких пределах при варьировании химического и фазового составов, дисперсности и формо-размерных характеристик частиц. Ввиду изложенного нами проводится комплексное изучение процессов получения и физико-химических свойств этой системы [1; 2], часть результатов которого представлено в настоящей работе.

В статье рассмотрено состояние поверхности нанопорошков, что является важным при общей их аттестации, т. к. особенности поверхности, состав и количество адсорбированных газов и продуктов окисления металлов определяют многие, в том числе практически актуальные характеристики НМП. Для изучения химического состава поверхности частиц, а также термостимулируемых поверхностных процессов был применен метод дериватографии в сочетании с масс-спектрометрией выделяющихся газообразных веществ как одним из наиболее информативных.

Экспериментальная часть

Порошки изучаемой системы получали по методике, описанной в [3].

Для проведения дифференциального термического анализа с одновременной термогравиметрией использовался дериватограф NETZSCH STA 409 PC/PG в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром, в одном цикле измерений регистрировались с высокой чувствительностью изменения массы (ТГ и ДТГ) и тепловые эффекты протекающих в образце реакций (ДТА), а также проводили масс-спектрометрический анализ (МСА) газообразных продуктов при заданной программе ведения температуры. Исследования проводили в проточной атмосфере газа-носителя (аргон) при скорости нагрева $10^\circ \text{C}/\text{мин}$. в интервале температур $25^0 - 700^0 \text{C}$. Навеска порошка составляла 0,5 г. [4; 5].

Величину удельной поверхности (SBET, м²/г) и характеристики пористой структуры (общий объем пор V_{Σ} , см³/г; объем мезо- и микропор – V_{me} и V_{mi} , см³/г) изученных образцов получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции N₂ при $-195,97^0 \text{C}$ ($77,4^0 \text{K}$), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020.

Результаты и обсуждение

Рассмотрение типичных результатов ДМА образцов (рис. 1 – 3), составы которых на диаграмме фазовых состояний (ДФС) системы Fe-Co-Ni соответствуют монофазным зонам твердых растворов, а также пограничным областям переходов в двухфазную область [1; 2], позволяет сделать следующие заключения.

При прогреве порошков протекает последовательный ряд процессов. Типичными, наблюдаемыми для

всех образцов в широкой области составов бедных кобальтом, являются следующие.

Десорбция при 80-120⁰С воды, CO₂, CO, O₂, отчетливо наблюдаемая масс-спектрометрически и сопровождающаяся потерей веса и типичными для десорбционных процессов эндотермическими эффек-

тами. Количество сорбированных газов уменьшается в приведенном порядке. Эти процессы сильнее выражены в двухфазных составах с ГЦК- и ОЦК- структурами, что естественно связать с установленной большей пористостью и удельной поверхностью агломератов частиц в этой фазовой области (таблица).

Таблица

Характеристики пористости и оценка размера НРП (по методам БЭТ, МУР)

<i>Состав образа (Fe – Co – Ni)</i>	<i>Удельная поверхность, м²/г</i>	<i>Общий объем пор, см³/г</i>	<i>Объем микропор, см³/г</i>	<i>Объем мезопор, см³/г</i>	<i>Средний размер частиц по БЭТ/МУР, нм</i>
25/15/60	10,0	0,04	0	0,04	72 нм/160 нм
30/15/55	10,5	0,04	0	0,04	74 нм/130 нм
40/30/30	6,2	0,02	0	0,02	-
40/20/40	5,6	0,02	0	0,02	126 нм/ 140 нм/
80/10/10	4,2	0,015	0	0,015	180 нм/ 170 нм

В области температур около 200⁰С и несколько выше протекает термораспад поверхностных (островковых) гидрокарбонатов, одновременно с термическим разложением гидроксидов металлов. Процессы фиксируются выделением H₂O, CO₂, CO, потерей массы образцов и присущими для термораспада этих соединений эндо-эффектами; присутствие поверхностных гидроксидов установлено нами также методом РФЭС [2]. Гидроксидов и гидроксикарбонатов заметно больше в богатых железом составах (ОЦК и прилегающая к ней область).

В богатых железом ОЦК составах в основном в области около 350⁰С, а в ГЦК составах – при 550⁰ – 600⁰С протекает наблюдаемый масс-спектрометрически термораспад поверхностных карбонатов (возможно, смешанных).

Заметно также окисление высокодисперсных порошков Fe-Co-Ni остаточным кислородом, присутствующим в условиях эксперимента в газе-носителе. В итоге фиксируется возрастание веса образцов, связывание кислорода и наблюдаемый в широком интервале температур размытый экзоэффект.

Наблюдаемая картина во многом аналогична установленной в [6] для наноразмерных Fe-Co и Fe-Ni; в этих системах протекают такие же термостимулируемые процессы.

Процессы окисления составов из фазовых областей с ГЦК и ОЦК структурами соотносятся с особенностями морфологии и пористости частиц. Образцы, богатые железом, начинают окисляться при относительно низких температурах, но с повышением температуры ввиду меньшей пористости, их окисление протекает со скоростями, близкими к скоростям окисления составов с небольшим содержанием железа (рис. 2).

Расположение на поверхности НМП оксидов, гидроксидов и карбонатов методами дифракции рентгеновского излучения не фиксируется ввиду установленного МСА малого их содержания и сформированы они скорее всего в виде наноразмерных островковых образований.

Выводы

Для различных фазовых зон показано качественное подобие химического состава сорбированных газов, а также характера протекающих на поверхности термостимулируемых процессов: десорбция газов, термораспаданоостровковых гидроксидов и карбонатов или гидрооксикарбонатов (230 – 260⁰С) и карбонатов (550 – 600⁰С). Установлена взаимосвязь структуры частиц и окисляемости.

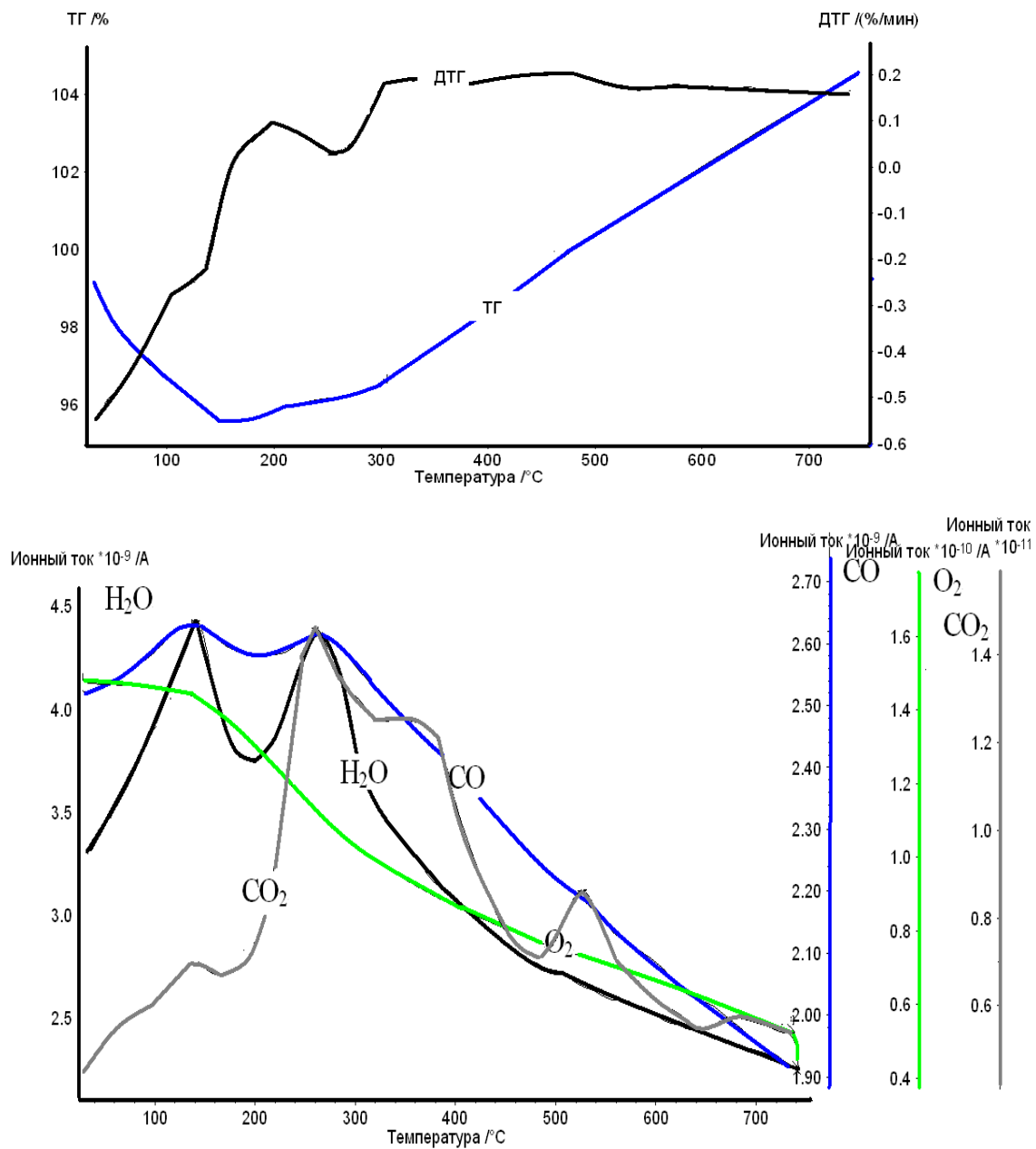


Рис. 1. ТГ (ДТГ), ДТА и МСА образца наноразмерной системы Fe-Co-Ni (20/30/50), расположенной на ДФС на границе монофазной ГЦК области и двухфазной ГЦК-ОЦК области

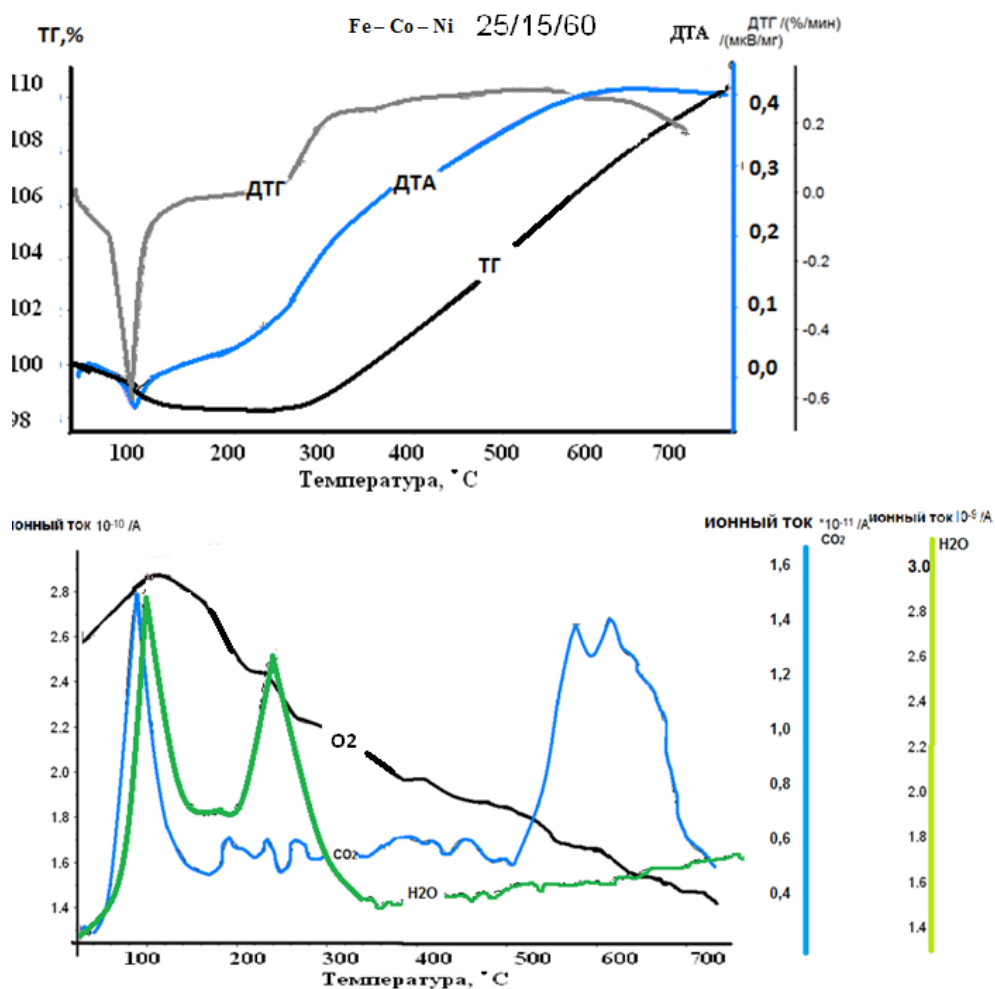
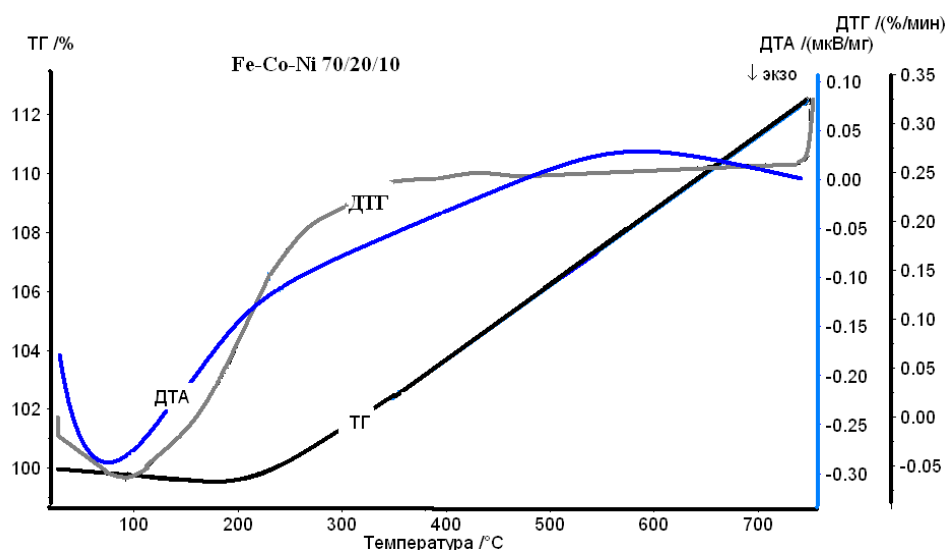


Рис. 2. ДТА, ТГ и МСА образца наноразмерной системы Fe-Co-Ni (25/15/60) – область ГЦК – твердого раствора на ДФС



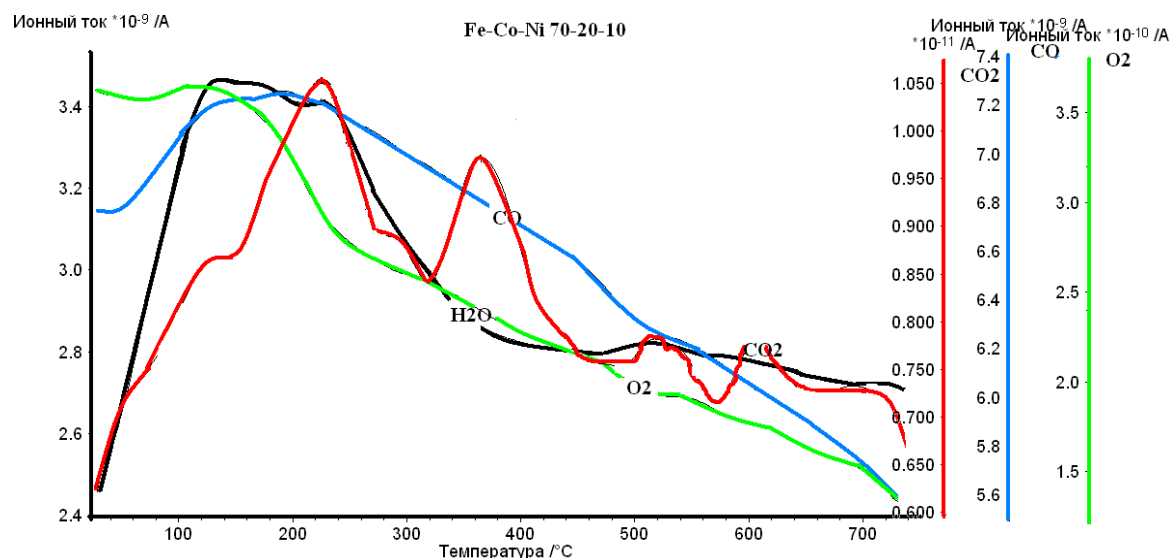


Рис. 3. ДТА, ТГ и МСА образца наноразмерной системы Fe – Co – Ni (70/20/10) – область ОЦК – твердого раствора на ДФС

Литература

1. 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.
2. Датий К. А. Получение и физико-химические свойства наноструктурированных порошков системы Fe-Co-Ni: автореф. ... дис. канд. хим. наук. Кемерово, 2013. 20 с.
3. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Попова А. Н., Додонов В. Г., Колмыков Р. П. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем // Перспективные материалы. 2008. № 6(1).
4. ГОСТ 22662-77. Порошки металлические. Методы седиментационного анализа. Введ. 1979-01-01. М.: Межгосударственный стандарт; М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. 8 с.
5. URL: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-245148.html>
6. Попова А. Н. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных систем Fe – Co и Fe – Ni: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2011. 15 с.

Информация об авторах:

Датий Ксения Алексеевна – аспирант, учебный мастер кафедры химии твердого тела КемГУ, zaharov@kemsu.ru.

Kseniya A. Datii – post-graduate student, engineer at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, zaharov@kemsu.ru.

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Хицова Людмила Михайловна – ведущий инженер Кемеровского научного центра СО РАН, hitluda@mail.ru.

Lyudmila M. Hitsova – engineer at Kemerovo Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.