

PACS numbers: 75.50.Bb, 75.60.Ej, 75.75.Cd, 81.07.Pr, 81.07.Wx, 81.30.Kf, 82.80.Ej

## **Влияние рабочей жидкой среды на структуру и магнитные свойства наночастиц, полученных электрическим взрывом железных проволок**

А. Е. Перекос, А. С. Василенко, В. З. Войнаш, А. Г. Дубовой,  
Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. Д. Рудь

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений исследованы нанодисперсные порошки железа, полученные электрическим взрывом проводников в трёх жидких средах — дистиллированной воде, этаноле и толуоле. Показано, что фазовый состав и дисперсность порошков существенно зависят от типа рабочей жидкости, энергии взрыва и диаметра проволоки. В закалённых порошках обнаружена высокотемпературная ГЦК-модификация железа, появление которой связано с действием сверхвысоких скоростей охлаждения и размерного фактора.

Методами електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу та магнетних вимірювань досліджено нанодисперсні порошки заліза, одержані електричним вибухом провідників у трьох рідких середовищах — дистильованій воді, етанолі та толуолі. Показано, що фазовий склад та дисперсність порошків істотно залежать від типу робочої рідини, енергії вибуху та діаметра дроту. У загартованих порошках виявлено високотемпературну ГЦК-модифікацію заліза, появу якої пов'язано з дією надвисоких швидкостей охолодження та розмірного фактора.

Nanodispersed powders are investigated by methods of electron microscopy, X-ray analysis and magnetic measurements. The powders are obtained by electric explosion method in three liquid media: distilled water, ethanol, and toluene. The phase composition and dispersiveness of powders depend on working-liquid type, explosion energy, and iron-wire diameter. The high-temperature f.c.c. modification of iron is observed in hardened powders. The appearance of this phase is connected with an influence of super-high cooling rate and dimensional factors.

**Ключевые слова:** электрический взрыв проводников, нанодисперсные порошки, аллотропическое превращение, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, магнитные свойства.

(Получено 16 декабря 2011 г.; окончат. вариант — 26 октября 2012 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов получения нанодисперсных порошков (НДП), который интенсивно развивается в последнее время, является электрический взрыв проводников (ЭВП). При помощи этого метода можно получать порошки, как чистых металлов, так и их соединений сложного фазового и химического состава [1–5].

Метод ЭВП заключается в испарении в какой-либо среде (газовая, жидкая, твердая) или вакууме металлического образца с последующим быстрым охлаждением образующихся при этом малых металлических частиц в рабочей среде [2–5]. Размер наночастиц, получаемых этим методом, находится в интервале 1–100 нм, а скорости охлаждения в зависимости от рабочей среды и удельной мощности взрыва могут достигать  $10^{10}$ – $10^{14}$  К/с.

Фазовый состав, структурное состояние и дисперсность НДП, полученных методом ЭВП, зависят от многих физико-химических факторов, к числу которых в первую очередь следует отнести рабочую среду, энергию, длительность взрыва и др. В работе [4] было показано, что фазовый состав НДП железа, полученных методом ЭВП в различных жидких средах, существенно различен. Так, НДП железа, полученные в воде, содержат кроме  $\alpha$ -Fe его оксиды FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, общее количество которых может достигать 50% и более. Порошки, полученные электрическим взрывом в этаноле или в толуоле, содержали кристаллические фазы  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe, а так же карбид Fe<sub>3</sub>C.

Как и в случае НДП, полученных другими методами [2, 3], зависимость фазового состава НДП от типа рабочей жидкости можно объяснить взаимодействием атомов металлов с продуктами деструкции диэлектрической жидкости, которая имеет место при образовании высокотемпературной плазмы и ее последующего охлаждения. Вследствие этого количество карбидов в нанодисперсных частицах, например, будет последовательно увеличиваться при переходе от воды к этанолу и толуолу, а количество оксидов, наоборот, будет уменьшаться.

Известно, что структура, фазовый состав и дисперсность НДП, полученных методом ЭВП, зависят, в первую очередь, от рабочей среды, энерговременных параметров оборудования, материала взрываемых проволок и их диаметра [2–6]. В связи с этим в настоящей работе были продолжены исследования, начатые в работе [6], по изучению влияния режимов синтеза на фазовый состав и дисперсность порошков, полученных электрическим взрывом железных проволок в диэлектрических жидкостях.

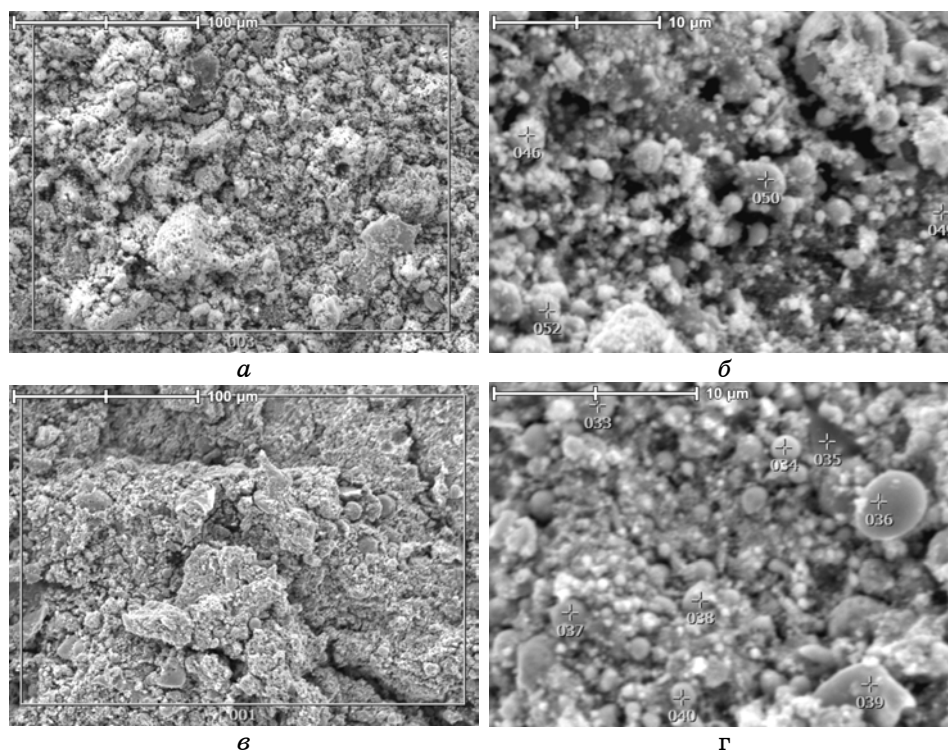
## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ЭВП осуществляли в трех диэлектрических жидкостях — дистиллированной воде, этиловом спирте и толуоле. В качестве распыляемых образцов использовали железную проволоку диаметром 1 мм. Электрическая энергия в импульсе длительностью  $\cong 50$  мкс составляла 15 кДж. Фазовый состав порошков определяли методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 с кобальтовым анодом по отношению площадей наиболее интенсивных линий на дифрактограммах от кристаллических фаз, присутствующих в НДП. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению линий на дифрактограммах методом аппроксимаций [7]. Измерение полевых и температурных зависимостей удельной намагниченности порошков осуществляли с использованием баллистического магнитометра в диапазоне полей 0–800 кА/м в интервале температур 0–800°C. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-6360.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены микрофотографии НДП, полученных в дистиллированной воде и этаноле при разных увеличениях, на которых видны достаточно крупные структурные элементы. Эти структурные элементы имеют, в основном, неправильную (неравноосную) форму, а их размеры распределены в широком диапазоне значений (приблизительно от 1 до 50 мкм). Это, конечно, не наночастицы, а их конгломераты, сформировавшиеся в процессе экстрагирования (высушивания) исходного коллоидного раствора. Размеры наночастиц скорее ближе к размерам ОКР, которые указаны в табл. 1, и находятся в диапазоне значений  $< 100$  нм. К сожалению, увеличения сканирующего электронного микроскопа не достаточно для разрешения отдельных наночастиц. Для этого необходима просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. В настоящей работе определение размеров получаемых частиц при помощи просвечивающей электронной микроскопии не были проведены из-за сложности приготовления соответствующих образцов. Однако, еще в работе [6] было показано, что эти размеры находятся в указанном диапазоне. Кроме того, известно, что размеры таких наночастиц, благодаря их монокристалличности, очень близки или совпадают с размерами ОКР [8–12]. В связи с этим, вместо проведения громоздких и трудоемких электронно-микроскопических исследований, мы ограничились определением размеров ОКР по уширению линий на дифрактограммах.

Результаты рентгеноструктурных исследований и магнитных



**Рис. 1.** Микрофотографии НДП Fe, полученных в дистиллированной воде (*а, б*) и этаноле (*в, г*).

измерений представлены на рис. 2–4 и в табл. 1. Дифрактограммы, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что порошки, полученные в различных средах, содержат 5 кристаллических фаз:  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe, оксид FeO и карбид Fe<sub>3</sub>C. Количество и состав указанных фаз зависят от типа рабочей жидкости (табл. 1). Так, порошки, полученные в дистиллированной воде, не содержат карбидов, а полученные в толуоле и этаноле, не содержат оксидов.

Результаты определения фазового состава и размеров ОКР НДП Fe представлены в табл. 1. Видно, что размеры ОКР присутствующих в НДП кристаллических фаз находятся в диапазоне значений < 100 нм. При этом размеры ОКР  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe, как правило, меньше размеров ОКР оксидов и карбидов.

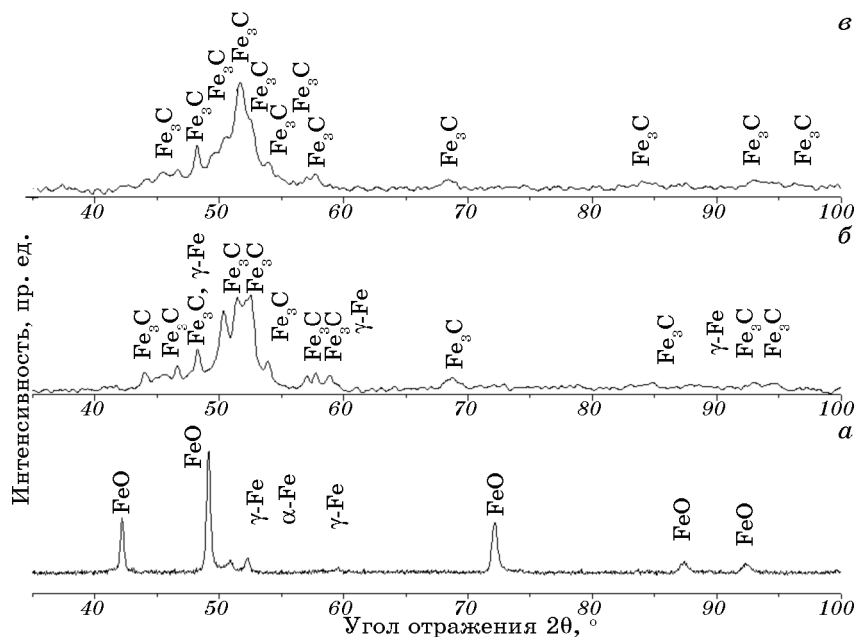
Полевые зависимости удельной намагниченности порошков приведены на рис. 3. В соответствии с результатами рентгеновского фазового анализа ход полевых зависимостей и величина удельной намагниченности насыщения зависят от типа диэлектрической рабочей среды, в которой получали порошок. Самые низкие значения намагниченности показывает НДП Fe, полученный в дистиллированной воде (рис. 3,

**ТАБЛИЦА 1.** Фазовый состав и дисперсность порошков, полученных в разных средах.

Рабочая среда	Фазовый состав	Содержание фаз, %	Диаметр ОКР, нм
Дистиллированная вода	$\alpha$ -Fe	15	50
	$\gamma$ -Fe	10	40
	FeO	75	90
Этанол	$\gamma$ -Fe	15	20
	Fe <sub>3</sub> C	85	20
Толуол	Fe <sub>3</sub> C	100	30

кривая 1). Это обусловлено тем, что ферромагнитная фаза  $\alpha$ -Fe с наибольшей удельной намагниченностью ( $\cong 220 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ) присутствует в этом порошке в малом количестве (15%), а преобладающая кристаллическая фаза FeO в этом диапазоне температур не ферромагнитна [13].

Температурные зависимости удельной намагниченности порошков, полученных в этаноле и толуоле, приведены на рис. 4. Они имеют перегибы в области температур 220, 270, 600 и 800°C, которые обусловлены занулением удельной намагниченности кристал-

**Рис. 2.** Дифрактограммы порошков, полученных в дистиллированной воде (а), этаноле (б) и толуоле (в).

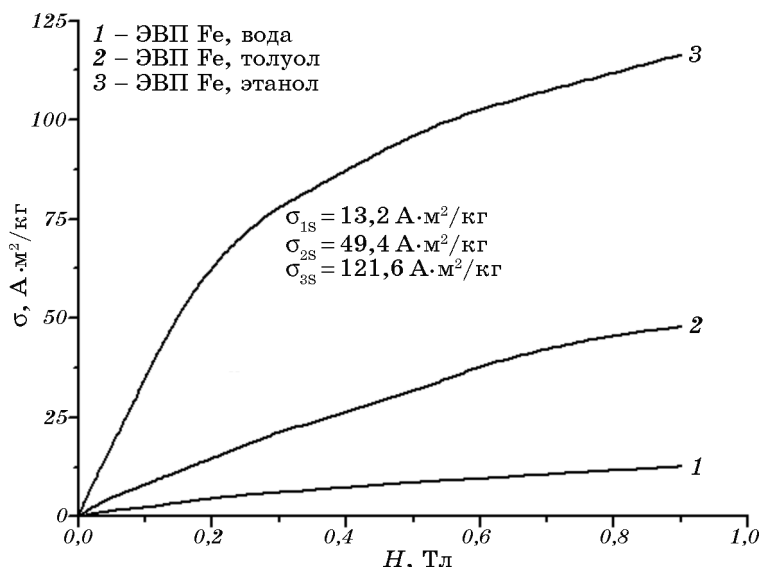
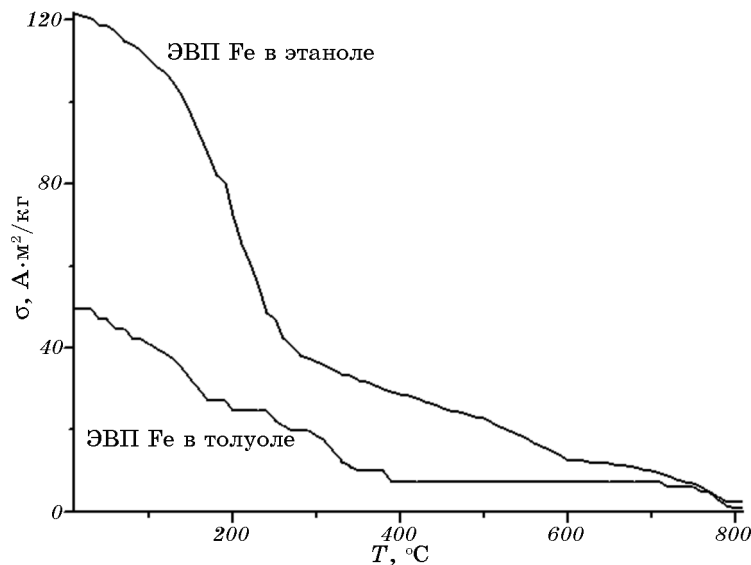


Рис. 3. Полевые зависимости удельной намагниченности порошков, полученных в разных средах.

лических фаз  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$  при превышении температуры нагрева порошков точек Кюри соответствующих фаз (точки Кюри  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$  соответственно равны 220, 580 и 770°C [13]). Следует обратить внимание на то, что порошок, полученный в этаноле, согласно результатам магнитных измерений содержит магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (температура Кюри 580°C), который отсутствует в исходном порошке (см. рис. 2 и табл. 1). Так же отсутствуют на дифрактограмме порошка, полученного в толуоле, линии  $\alpha\text{-Fe}$ , в то время как согласно кривой температурной зависимости удельной намагниченности этого порошка эта фаза присутствует (в области температуры Кюри  $\alpha\text{-Fe}$  существует перегиб). Эти особенности на кривых  $\sigma(T)$ , по-видимому, обусловлены тем, что оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$  образуются в результате окисления  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-Fe}$  (измерение температурной зависимости удельной намагниченности производили на воздухе) и аллотропического превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$  в процессе нагрева порошков.

Следует обратить особое внимание на тот факт, что НДП Fe, полученные в дистиллированной воде и этаноле, содержат в небольших количествах  $\gamma$ -фазу железа (температура аллотропического  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в массивном железе  $\cong 910^\circ\text{C}$ ). По нашему мнению этот экспериментальный факт может быть обусловлен влиянием как кинетического, так и термодинамического факторов. Если мартенситное превращение (МП) протекает путем образования зародышей и последующего их роста, то наличие небольшого количества не превратившегося  $\gamma\text{-Fe}$  в НДП вполне естественно можно объяснить сверхвы-



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения порошков, полученных в этаноле и толуоле.

сокими скоростями охлаждения, которые могут подавить или затормозить протекание  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в наночастицах наименьших размеров. С другой стороны, наличие  $\gamma$ -Fe в НДП может быть обусловлено действием размерного термодинамического фактора.

В последние годы проблема влияния размерного фактора на кинетику и термодинамику МП опять привлекла к себе повышенный интерес в связи с проведением многочисленных исследований особенностей МП в быстрозакаленных из жидкого состояния лентах, тонких пленках и высокодисперсных порошках [14–39].

Взаимосвязь величины зерен и параметров МП, в частности, понижение температуры начала МП при уменьшении размеров зерен была установлена во многих исследованиях [14–19]. Так, в закаленном сплаве Fe–31% масс. Ni–0,28% масс. С при изменении величины зерен аустенита от 1000 до 10 мкм температура МП снижается примерно на 100 К, а в сплаве Fe–31% масс. Ni изменение температуры начала  $M_H$  прямого МП значительно меньше и составило всего 20–25 К при уменьшении величины зерен от 50 до 5 мкм [15]. Исследование влияния размера зерен на температуру начала МП в сплаве Fe–26,13% масс. Ni–0,38% масс. С показало, что  $M_H$  не зависит от величины зерен при их размере, большем, чем 150 мкм, но при его уменьшении до 10 мкм  $M_H$  снижается от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $-86^{\circ}\text{C}$  [17]. Детальное исследование влияния размера зерен (9–300 мкм) на кинетику полиморфного превращения кобальта было предпринято в работе [18], авторы которой показали, что измельчение  $\beta$ -зерен у

кобальта высокой чистоты приводит к снижению температуры начала прямого  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и повышению температуры обратного  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и, соответственно, возрастанию гистерезиса МП. В этой работе, а также в работе [19] было установлено, что зависимость этих температурных параметров МП от размеров зерен (включений или частиц) можно описать уравнением, аналогичным уравнению Холла–Петча для предела текучести.

Влияние размерного фактора на особенности протекания МП было обнаружено также на лентах, закаленных из жидкого состояния с различными скоростями [20–27]. Так, значительное снижение температуры начала МП при изменении величины зерен наблюдали на серии сплавов Cu–Al–Ni–Mn–Ti [21]:  $M_H$  понижается на 90–30 К при уменьшении размера зерен от 14 до 1 мкм. Особенно значительное изменение температуры начала МП происходит в области размеров 4–1 мкм.

В связи с этим большой интерес представляют результаты исследований особенностей МП в порошках, размер частиц в которых близок или меньше 1 мкм. В первую очередь следует упомянуть работы [30–34], авторы которых в медной матрице формировали нанокристаллические частицы (до 200 нм)  $\gamma$ -Fe. Оказалось, что частицы Fe в медной матрице с размером около 200 нм изначально имели мартенситную структуру [38], в то время как при изучении частиц меньших размеров (20–80 нм)  $\gamma$ -фаза была стабильна вплоть до температуры жидкого гелия.

Проведенный анализ имеющихся в литературе результатов исследований влияния размеров зерен в массивных образцах и быстрозакаленных лентах, а так же размеров частиц в порошках на особенности протекания аллотропического превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$ , а так же малые размеры наночастиц  $\gamma$ -Fe в наших экспериментах (< 40 нм) позволяют нам сделать заключение, что присутствие в НДП ГЦК-модификации железа при комнатной температуре обусловлено действием размерного фактора.

Следует также отметить, что для НДП, полученных в этаноле и толуоле, наличие остаточного аустенита ( $\gamma$ -Fe) может быть обусловлено также влиянием углерода, который, как известно [40], так же понижает температуру аллотропического превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Углерод в наночастицы может попадать из-за деструкции рабочих жидкостей (этанола и толуола), которые содержат в своем составе атомы углерода. В процессе ЭВП образуется паро-плазменная смесь атомов Fe и атомов разложившихся молекул рабочей жидкости. При охлаждении пара, жидких капель и твердых наночастиц атомы углерода могут проникать и внедряться в объем наночастиц диффузионным путем. О присутствии в НДП углерода свидетельствуют, например, результаты рентгеноспектрального элементного анализа порошка, полученного в этаноле, приведенные в табл. 2. Оценка количества углерода в наночастицах по изменению параметра



**ТАБЛИЦА 2.** Результаты рентгеноспектрального элементного анализа НДП железа, полученного в этаноле (% масс.).

Участки образца	С	О	Fe
033	4,29	0	95,71
034	1,16	0,15	98,69
036	3,16	0,10	96,74
037	4,76	0,04	95,19
038	2,10	0,07	97,83
039	2,48	0,07	97,45
040	4,36	0,16	95,48

ГЦК-решетки  $\gamma$ -Fe привела к значению  $\cong 0,75\%$  масс. Согласно равновесной диаграмме состояния Fe–C [41] в  $\gamma$ -Fe может раствориться не более 0,8% масс. углерода, остальной углерод при дальнейшем увеличении его концентрации расходуется на образование цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ . При этом температура  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения в массивных образцах равна  $736^\circ\text{C}$  независимо от содержания углерода. К сожалению, результатов, полученных в настоящем исследовании, не достаточно для того, чтобы в полной мере оценить количество углерода в объеме наночастиц и его влияние на температуру  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

Все же проведенные в настоящей работе исследования, результаты предыдущих исследований разных авторов, а также присутствие  $\gamma$ -Fe в НДП, полученных в дистиллированной воде, химическая формула которой не содержит углерод, свидетельствуют о решающей роли влияния размерного фактора и скорости охлаждения на понижение температуры аллотропического превращения.

#### 4. ВЫВОДЫ

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния нанодисперсных порошков, полученных электрическим взрывом проводников в диэлектрических жидкостях, существенно зависят от типа рабочей жидкости, энергии взрыва и диаметра проволок (по сравнению с результатами работы [6]). При определенных условиях нанодисперсные порошки содержат только оксиды или карбиды железа, что может быть использовано на практике. Наличие высокотемпературной ГЦК-модификации железа в закаленных нанодисперсных порошках может быть обусловлено действием сверхвысоких скоростей охлаждения и размерного фактора. Определенную роль в снижении температуры  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения играет также углерод, по-

падающий в объем наночастиц в процессе их получения.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Назаренко, А. П. Ильин, *Физика и химия обработки материалов*, № 2: 85 (2003).
2. Ю. А. Котов, В. В. Иванов, *Вестник РАН*, **78**, № 9: 777 (2008).
3. М. И. Лернер, Н. В. Сваровская, С. Г. Псахье, О. В. Бакина, *Российские нанотехнологии*, **4**, № 11–12: 56 (2009).
4. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос и др., *Успехи физ. мет.*, **4**: 235 (2003).
5. А. В. Булгаков, Н. М. Булгакова, И. М. Бураков и др., *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество* (Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН: 2009).
6. К. В. Чуистов, В. Н. Уваров, А. Е. Перекос, и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 2: 137 (2005).
7. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 1994).
8. А. С. Ворох, Н. С. Кожевников, *Докл. РАН*, **419**, № 1: 58 (2008).
9. Э. Л. Дзидзиури, *Российские нанотехнологии*, **4**, № 11–12: 143 (2009).
10. В. К. Ивашов, О. С. Полежаев, Д. О. Гиль и др., *Докл. РАН*, **426**, № 8: 632 (2009).
11. Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добаткин, *Заводская лаборатория*, **73**, № 1: 38 (2007).
12. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000).
13. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1956).
14. R. E. Sech and D. Turnbull, *Trans. AIME.*, **206**, No. 1: 124 (1956).
15. M. Umemoto and W. S. Owen, *Met. Trans.*, **5**, No. 9: 2041 (1974).
16. P. J. Brofman and G. S. Ansell, *Met. Trans.*, **14A**, No. 8: 1929 (1983).
17. C. Nayzelden and B. Cantor, *Acta Met.*, **34**, No. 2: 233 (1986).
18. Д. А. Мирзаев, В. Н. Счасливцев, И. Л. Яковлева и др., *Физ. мет. металловед.*, **93**, № 6: 65 (2002).
19. В. А. Поздняков, *Изв. РАН. Сер. физич.*, **69**, № 9: 1282 (2005).
20. Y. Inokuti and B. Cantor, *Scr. Mater.*, **10**, No. 7: 655 (1976).
21. J. Dutkiewicz, T. Czeppe, and L. Norgiel, *Mater. Sci. A. Eng.*, **A273–274**: 703 (1999).
22. P. L. Ferragligo, K. Mukherjee, L. S. Castleman, *Acta Met.*, **18**, No. 10: 1067 (1970).
23. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 2: 105 (1978).
24. М. Б. Бабанлы, В. А. Любодюк, Н. М. Матвеева, *Физ. мет. металловед.*, **75**, № 5: 89 (1993).
25. В. А. Любодюк, *ФММ*, **86**, № 5: 123 (1998).
26. Е. Н. Блинова, А. М. Глезер, М. Н. Панкова, Е. Л. Кроткина, *Физ. мет. металловед.*, **87**, № 4: 49 (1999).
27. А. М. Глезер, Е. Н. Блинова, В. А. Поздняков, *Известия РАН. Сер. физическая*, **66**, № 9: 1263 (2002).
28. Е. Н. Блинова, А. М. Глезер, Н. Б. Дьяконова, В. А. Жорин, *Известия РАН. Сер. физич.*, **65**, № 10: 1444 (2001).
29. Е. Н. Блинова, А. М. Глезер, Е. Х. Шахпазов, А. В. Шеряков, *Материало-*

- ведение*, № 12: 3 (2007).
30. A. Seger, *The Mechanism of Phase Transformations in Metals* (London: Inst. of Metals: 1956).
  31. A. Couture and R. Angers, *Met. Trans.*, **17A**, No. 1: 34 (1986).
  32. N. Ishikawa and N. Sato, *Philos. Mag. A*, **64**, No. 2: 387 (1991).
  33. Y. Tsunoda, *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, No. 38: 7231 (1991).
  34. J. D. Bush, A. D. Johnson, and C. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **68**, No. 12: 6224 (1990).
  35. I. Ishida, *Trans. Jap. Inst. Met.*, **29**, No. 5: 365 (1988).
  36. I. Ishida and M. Kiritani, *Acta Met.*, **36**, No. 8: 2129 (1988).
  37. K. E. Easterling and P. R. Swann, *Acta Met.*, **19**, No. 2: 117 (1971).
  38. K. R. Kinsman, J. W. Sprys, and R. J. Asaro, *Acta Met.*, **23**, No. 12: 1431 (1975).
  39. A. M. Wusatovska-Sarnek, K. Miura, and T. Sakai, *Scr. Mater.*, **39**, No. 10: 1457 (1998).
  40. А. И. Кузьменко, Т. А. Прокофьева, И. Е Проценко и др., *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **50**, № 8: 1590 (1986).
  41. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).