

PACS numbers: 43.35.+d, 61.05.cp, 61.43.Gt, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Jb

Исследование процесса газовой выделения из нанокристаллических порошков Ni, полученных шаровым размолотом в ультразвуковой мельнице

А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, В. Н. Колесник, Г. И. Прокопенко,
Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Т. В. Ружицкая, Н. Д. Рудь

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

Методами масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и магнитных измерений исследовано газовыделение из нанокристаллических порошков никеля, полученных ультразвуковой обработкой в шаровой мельнице. Показано, что ультразвуковая обработка крупнозернистых порошков никеля приводит к значительному измельчению их микроструктуры: порошки состоят из конгломератов слипшихся между собой частиц размерами меньше 10 нм. Обработанные ультразвуком порошки содержат в себе, кроме атомов никеля, атомы примесей, которые проникают в частицы никеля в процессе ультразвуковой обработки. Газовыделение из нанокристаллических порошков никеля имеет сложный характер и обусловлено уходом атомов кислорода, водорода и углерода из объема и поверхности наночастиц. Магнитные свойства обработанных ультразвуком порошков претерпевают существенные изменения, обусловленные измельчением структуры исходных крупнозернистых порошков и примесями, попадающими в порошки в процессе ультразвуковой обработки.

Методами мас-спектрометрії, рентгеноструктурної аналізи, електронної мікроскопії та магнетних мірянь досліджено газовиділення з нанокристалічних порошків ніклю, одержаних ультразвуковим обробленням у кульовому млині. Показано, що ультразвукове оброблення крупнозернистих порошків ніклю призводить до значного подрібнення їх микроструктури: порошки складаються з конгломератів частинок розмірами менше 10 нм, що об'єдналися між собою. Оброблені ультразвуком порошки містять в собі, крім атомів ніклю, атоми домішок, які проникають у частинки ніклю в процесі ультразвукового оброблення. Газовиділення з нанокристалічних порошків ніклю має складний характер і обумовлене виходом атомів кисню, водню та вуглецю з об'єму та поверхні наночастинок.

Магнетні властивості оброблених ультразвуком порошків зазнають суттєвих змін, обумовлених подрібненням структури вихідних крупнозернистих порошків та домішками, що потрапляють у порошки в процесі ультразвукового оброблення.

The gas release from nickel nanocrystalline powders fabricated by means of ultrasonic treatment in ball mill is investigated by mass spectroscopy, X-ray analysis, and magnetic measurements. As shown, the ultrasonic treatment of Ni coarse-grained powders results in considerable refinement of their microstructure: powders consist of conglomerates of particles sticking together with sizes less than 10 nm. The ultrasonically treated Ni powders contain impurities, whose atoms penetrate into Ni particles during ultrasonic treatment. The gas release process has complex character, and it is caused by leaving of oxygen, hydrogen, and carbon atoms from bulk and surface of nanoparticles. Magnetic properties of Ni powders change essentially after ultrasonic treatment. It is caused by the structure refinement of initial coarse-grain powders and by impurities penetrating into powders during ultrasonic treatment.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, нанокристаллические порошки, газовыделение, магнитные свойства, рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрия, электронная микроскопия.

(Получено 29 декабря 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

При изучении нанокристаллического порошка (НКП) Ni, полученного шаровым размолотом в ультразвуковой мельнице (УЗМ), для объяснения особенностей магнитных свойств была высказана гипотеза о решающей роли примесей внедрения. В частности, углерода, кислорода и водорода, которые могут появляться в порошках в атомарном или молекулярном виде в результате деструкции рабочей жидкости (этилового спирта) в процессе кавитационной ультразвуковой обработки [1].

Известно, что карбиды, оксиды и гидриды переходных металлов в высокодисперсном состоянии неустойчивы [2] и при повышении температуры они разлагаются с выделением H_2O , H_2 и O_2 , а также их соединений с углеродом. Таким образом, изучая газовыделение при нагреве, в частности, в нанокристаллическом никеле, можно судить о составе и количестве примесей внедрения в исходных порошках.

Для изучения процесса газовыделения из нанокристаллического никеля, полученного шаровым размолотом в УЗМ, был использован масс-спектрометрический метод. Этот метод обладает высокой чувствительностью, который позволяет уверенно фиксировать малое

количество исследованных газов. Контроль структурного состояния и фазового состава порошков никеля в процессе ультразвуковой (УЗО) и термической обработок осуществляли с использованием методов рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Исследование состава и кинетики газовой выделения из исследуемых образцов выполнялось на малогабаритной масс-спектрометрической установке, разработанной и изготовленной в Институте металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, блок-схема которой приведена на рис. 1. Анализируемый газ, образующийся в камере нагрева, где расположен исследуемый образец, через игольчатый накататель поступает в камеру масс-анализатора, на входе которой происходит его ионизация электронами энергией 50–100 эВ, исходящими из разогретого вольфрамового катода. Полученные ионы вытягиваются из зоны ионизации, фокусируются и направляются на вход монополярного радиочастотного масс-анализатора с рабочим диапазоном 1–200 а.е.м. (атомная единица массы) и разрешающей способностью по всему диапазону не хуже 1 М, где и происходит разделение ионов по величине а.е.м. Вышедшие из анализатора ионы определенного сорта посредством вторичного электронного умножителя, а затем широкополосного усилителя превращаются в импульсы тока и поступают через контроллер связи в компьютер для обработки и отображения в виде спектра на мониторе. Программа управления работой масс-спектрометра позволяет вести развертку и запись масс-спектра в любой части диапазона, а также вести непрерывный контроль за шестью выбранными изотопами с записью изменения их интенсивности в заданный период времени с последующей необходимой обработкой. В данной работе температурная зависимость газовой выделения из образцов отслеживалась за изменением интенсивности изотопов H_2 , H_2O , $CO + N_2$, O_2 и CO_2 .

В качестве исходного материала в настоящей работе использовали крупнозернистый порошок (КЗП) никеля с размерами частиц 40–50 мкм. УЗО выполняли в шаровой мельнице в среде этилового спирта, в рабочую камеру которой вводили ультразвуковые колебания частотой 20 кГц и амплитудой 10 мкм. Рабочую камеру шаровой мельницы помещали в соленоид, который был источником переменного магнитного поля частотой 50 Гц и амплитудой 640 А/м [3, 4]. Отжиг порошков осуществляли в вакууме ~ 1 Па при температуре 700°C. Точность регулировки температуры $\sim \pm 2,5^\circ C$. Навески порошков для масс-спектрометрических исследований во всех трех случаях были одинаковы и составляли ~ 200 мг.

Рентгеноструктурные исследования выполняли с использовани-

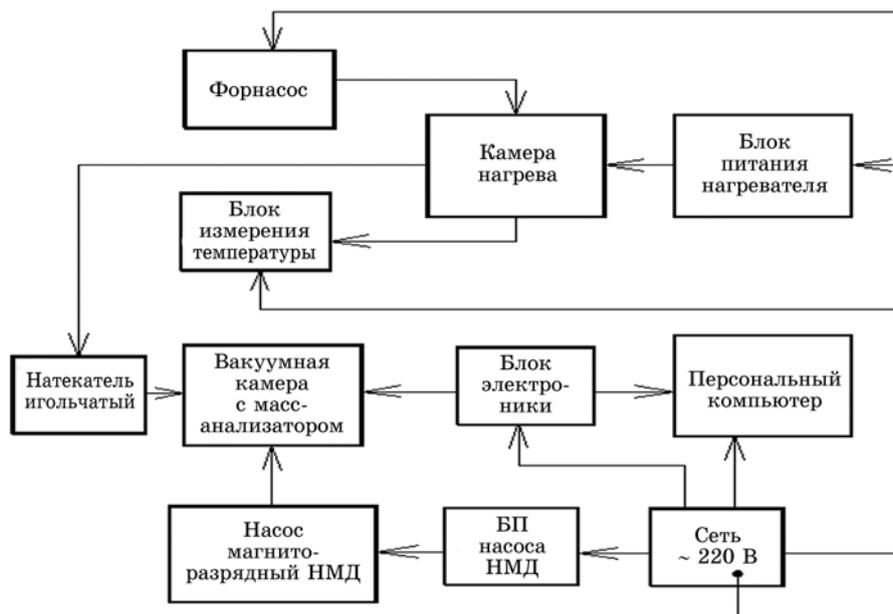


Рис. 1. Блок-схема масс-спектрометрической установки.

ем рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 и рентгеновской трубки с кобальтовым анодом. Измерения магнитных характеристик осуществляли с использованием баллистического магнитометра в полях до 800 кА/м при комнатной температуре. Изучение микроструктуры порошков и их элементного состава выполняли при помощи сканирующего электронного микроскопа CAMSCAN.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлена микрофотография обработанного ультразвуком нанокристаллического порошка никеля (рис. 2, а), а также информация об его элементном составе (рис. 2, б, в). На микрофотографии видны конгломераты частиц размерами от нескольких десятых до нескольких десятков микрон, которые состоят из большого количества очень мелких (об этом дают представления результаты рентгеноструктурных исследований) слипшихся частиц с развитой рыхлой (фрактальной) поверхностью.

Такая морфология порошков после УЗО свидетельствует об очень малых (нано) размерах частиц, из которых состоят конгломераты, и высокой их поверхностной активности. Результаты рентгеноспектрального элементного анализа порошков никеля после УЗО приведены на рис. 2, б, в, из которых видно, что кроме никеля порошок

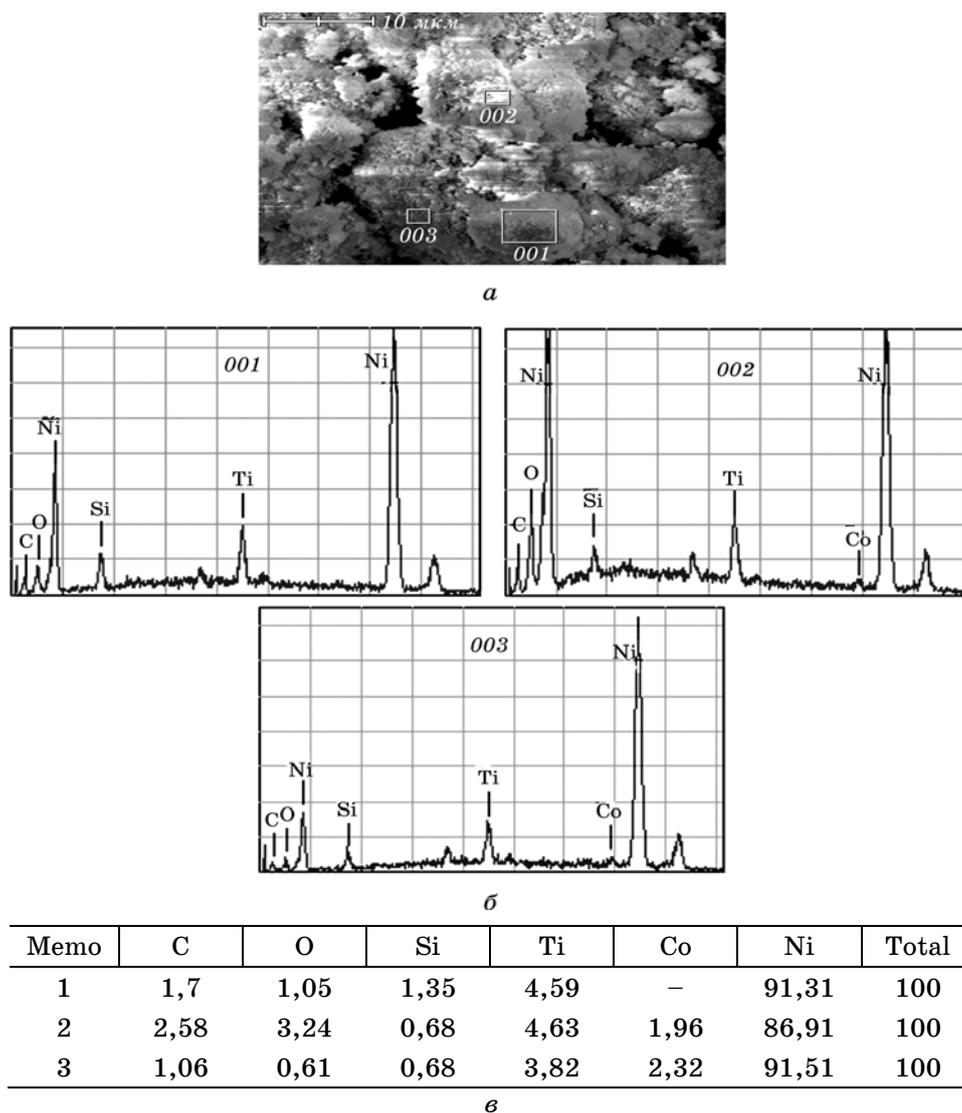


Рис. 2. Микрофотография (а), спектрограмма элементного состава (б) и химсостав (в) порошка никеля после УЗО в течение 10 ч.

содержит также в небольших количествах (от ~ 1% вес. до ~ 4,5% вес.) С, О, Si, Ti и Со.

Как уже было сказано во введении, углерод и кислород появляются в порошках в результате деструкции этанола при УЗО. Наиболее вероятной причиной присутствия в порошках трёх остальных элементов является износ деталей ультразвуковой мельницы (ка-

мера, концентратор, мелющие шары).

Результаты масс-спектрометрических исследований процесса газовой выделении крупнозернистого порошка (КЗП) никеля в исходном состоянии, после УЗО в течение 10 ч и после отжига обработанного порошка при температуре 700°C в течение 1 ч представлены на рис. 3. Следует отметить, что атомные концентрации углерода и кислорода в порошках могут достигать достаточно высоких значений (~ 10 и 14 ат. % соответственно), что подтверждает гипотезу, высказанную в работах [1, 2]. На рисунке 3, а, представлена вре-

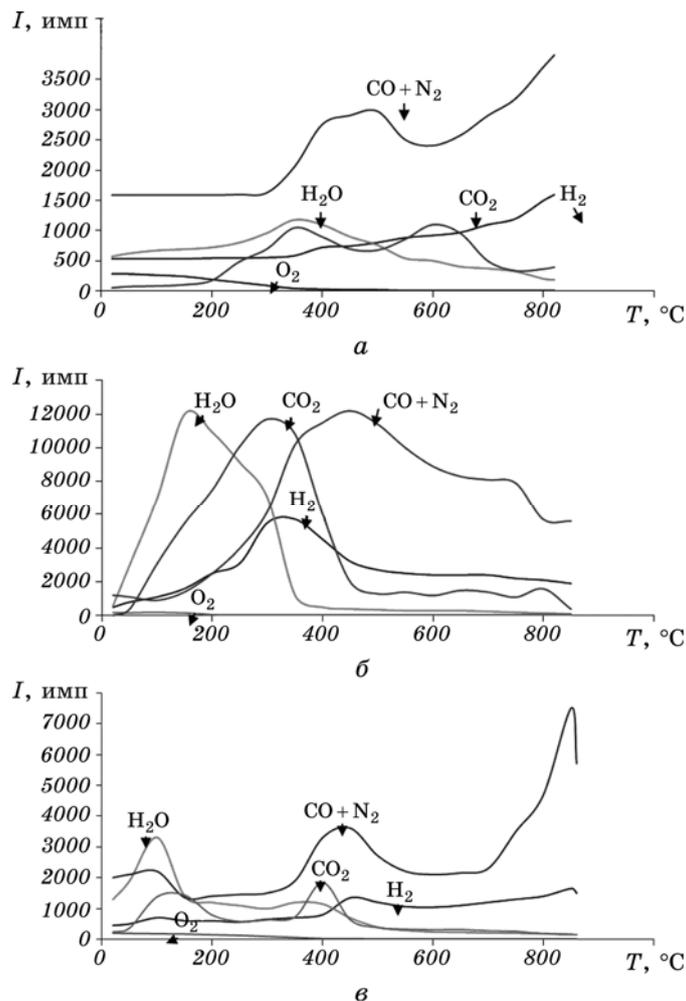


Рис. 3. Температурная зависимость газовой выделении из порошков никеля в разном структурном состоянии: исх. КЗП (а), исх. НКП (б), НКП, 700°C , 1 ч (в).

менная зависимость газовой выделенности от исходного КЗП. При малых временах нагрева (при температурах нагрева, меньших 200°C) газовой выделенности практически находится на фоновом уровне. Выделение H_2O начинается при дальнейшем нагреве, достигая максимальных значений в области температуры 350°C , после чего содержание молекул воды в газовой смеси постепенно уменьшается. Выделение CO_2 из КЗП проходит через два максимума при температурах $\sim 350^{\circ}\text{C}$ и 600°C , после чего также уменьшается при дальнейшем нагреве. Несколько иначе происходит выделение молекул $(\text{CO} + \text{N}_2)$. Процесс газовой выделенности этих молекул начинается при температуре $\sim 350^{\circ}\text{C}$, проходит через максимум в области температур $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$, затем несколько уменьшается, а при нагреве до $T > 600^{\circ}\text{C}$ постепенно увеличивается вплоть до максимальной температуры нагрева $T = 820^{\circ}\text{C}$. Выделение молекулярного водорода растет во всем исследованном температурном интервале. Следует отметить, что газовой выделенности из КЗП никеля за исключением, может быть, $\text{CO} + \text{N}_2$, превышает фоновое всего в 1,5–2 раза и происходит, скорее всего, за счет поверхностной десорбции.

Интенсивность газовой выделенности всех газовых компонентов из НКП (рис. 3, б) во много раз превышает фоновые значения (за исключением O_2 , количество которого, как и в КЗП, оказалось очень малым) в области температур $50\text{--}450^{\circ}\text{C}$. При более высоких температурах содержание всех изучаемых компонентов газовой выделенности, за исключением $\text{CO} + \text{N}_2$, незначительно. Интенсивность $\text{CO} + \text{N}_2$ остается достаточно заметной до температуры нагрева $\sim 800^{\circ}\text{C}$, после чего также начинает уменьшаться. Газовой выделенности из НКП никеля, отожженного при 700°C в течение 1 часа, показано на рис. 3, в, и как по величине интенсивности, так и по интервалу температур очень подобно газовой выделенности из КЗП (рис. 3, а) за исключением H_2O , которое имеет максимум при температуре $\sim 100^{\circ}\text{C}$.

Результаты рентгеноструктурных исследований приведены на рис. 4 и в таблице. Фрагменты дифрактограмм на рис. 4 свидетельствуют о том, что исходный КЗП содержит только линии чистого никеля. УЗО КЗП никеля в течение 10 часов приводит к существенному изменению дифракционной картины: все линии значительно

Магнитные свойства, размеры ОКР и параметры решетки порошков Ni в различных структурных состояниях.

Образец	σ_s , Гс·см ³ /г	H_c , Э	B_r , Гс	D , нм	a , нм
КЗП, исходное состояние	54,4	–	–	360	0,3524
УЗО, 10 ч	12	75	203	5,5	0,3535
Отжиг 700°C , 1 ч	42	22	108,5	1100	0,3526

уширяются и смещаются в сторону меньших углов (рис. 4, б).

Как было показано в работе [1], эти дифракционные эффекты обусловлены изменениями как структурного состояния порошка в процессе УЗО, так и его фазового состава. Об этом свидетельствуют

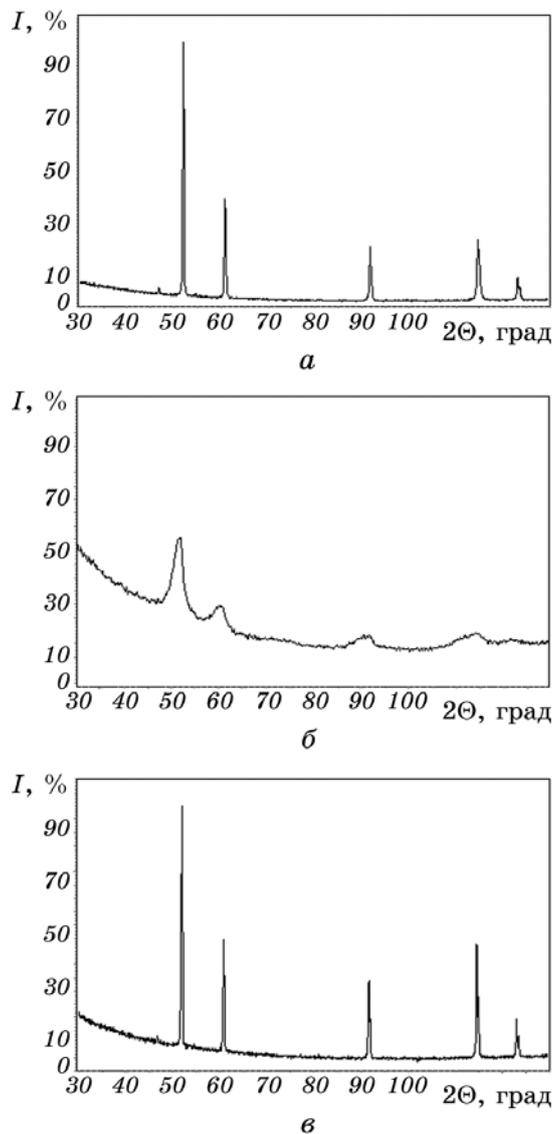


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм порошков никеля в различных структурных состояниях: исходный крупнозернистый порошок (а), нанокристаллический порошок после УЗО в течение 10 ч (б) и последующего отжига в течение 1 ч (в).

результаты рентгеноструктурных исследований, приведенные в таблице, из которых видно, что после УЗО все размеры ОКР уменьшаются почти на два порядка, что обусловлено дроблением структуры. Изменяется также параметр решетки никеля: он увеличивается на 0,0011 нм. Последний дифракционный эффект возникает в результате внедрения в кристаллическую решетку никеля атомов водорода и образования твердого раствора внедрения Ni-H [1].

Отжиг обработанного ультразвуком порошка приводит к исчезновению указанных дифракционных эффектов: параметр решетки никеля возвращается к своему значению для исходного КЗП, а размеры ОКР после отжига даже превышают (почти в 3 раза) соответствующее значение для исходного КЗП (рис. 4, в и таблица).

В процессе УЗО и отжига происходит также изменение магнитных характеристик (рис. 5 и таблица). Так, после УЗО, имеет место уменьшение удельной намагниченности насыщения в 4,5 раза по сравнению с удельной намагниченностью насыщения исходного КЗП, что обусловлено внедрением атомов газовых примесей (кислород и водород) и атомов углерода в кристаллическую решетку никеля. Происходит также увеличение коэрцитивной силы H_c и остаточной индукции B_r , что очевидно связано с измельчением структуры КЗП и возникающими при этом внутренними напряжениями, увеличением плотности дислокаций [1]. Оба эти эффекта также существенно уменьшаются после отжига обработанного ультразвуком порошка (рис. 5 и таблица). Следует отметить, что отжиг обработанного ультразвуком порошка не возвращает удельную намагниченность насыщения к значению, характерному для мас-

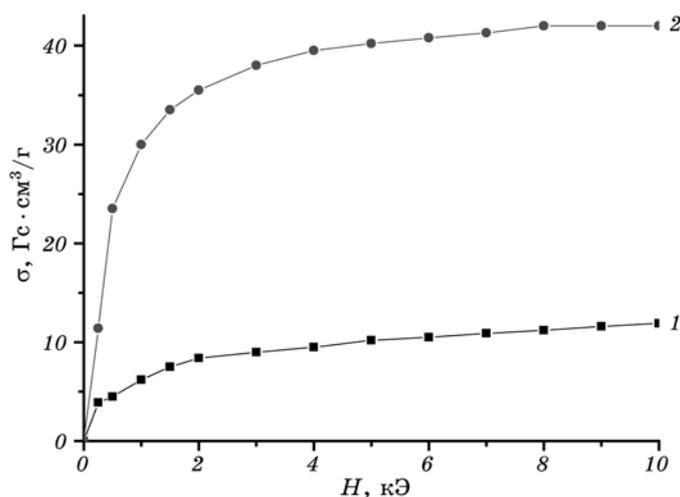


Рис. 5. Полевая зависимость порошка никеля после УЗО в течение 10 ч (1) и последующего отжига при 700°C в течение 1 ч (2).

сивного никеля (рис. 5 и таблица). Очевидно, это объясняется присутствием в отожженном порошке титана и кремния (это следует из результатов рентгеноспектрального анализа, приведенных на рис. 2, в), которые, образуя твердые растворы с никелем, как известно [5], понижают удельную намагниченность насыщения никеля.

Сравнение результатов масс-спектрометрических исследований процесса газовой выделенности из КЗП и отожженного порошка никеля свидетельствует о том, что его интенсивность заметно превышает фоновые значения в двух температурных областях 300–550°C и 700–850°C. Подобный характер процесса газовой выделенности в исходном КЗП и отожженном НКП и малой интенсивности газовой выделенности в области температур, меньших 300°C (за исключением, может быть, CO + N₂ и H₂O), по-видимому, обусловлен поверхностной десорбцией этих газовых компонентов.

С другой стороны, высокие значения интенсивности газовой выделенности из неотожженного НКП и значительный (~ 300°C) сдвиг температурного интервала газовой выделенности в сторону низких температур, по сравнению с исходным КЗП и отожженным НКП, свидетельствуют об ином механизме этого процесса. Таким механизмом может быть выход на поверхность нанокристаллических частиц никеля атомов кислорода, углерода и водорода из объема частиц.

На поверхности наночастиц и в процессе столкновения в камере спектрометра атомы кислорода, углерода и водорода вступают в химические реакции, образуя молекулы H₂O, CO и CO₂, которые и фиксируются измерительным трактом масс-спектрометра. В пользу этого механизма свидетельствует также малое количество свободного кислорода в газовой смеси, которое, возможно, связано с тем, что кислород берет участие сразу в трех реакциях образования молекул H₂O, CO и CO₂. В полном соответствии с таким механизмом газовой выделенности из порошков никеля, обработанных ультразвуком, находятся описанные выше результаты рентгеноструктурных и магнитометрических исследований.

4. ВЫВОДЫ

1. Ультразвуковая обработка крупнозернистого порошка никеля приводит к значительному измельчению их микроструктуры: порошки представляют собой конгломераты, состоящие из слипшихся между собой мельчайших частиц, размеры которых находятся в нанодиапазоне (меньше 10 нм).
2. Обработанные ультразвуком порошки содержат в себе кроме атомов никеля, также атомы углерода, кислорода и водорода, которые входят в состав рабочей жидкости, а также атомы Ti, Si и Co, попадающие в порошки в результате износа деталей шаровой мельницы.
3. Магнитные свойства обработанных ультразвуком порошков ни-

келя претерпевают существенные изменения, обусловленные измельчением структуры исходных крупнозернистых порошков, а также различными примесями, попадающими в порошки в процессе ультразвуковой обработки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Перекос, Б. М. Мордюк, А. Д. Рудь и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 2: 211 (2007).
2. В. П. Залуцкий, Е. А. Клиндухов, Н. С. Кобзенко и др., *Металлофизика*, **13**, № 12: 35 (1991).
3. Г. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. В. Козлов и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2, 171 (2003).
4. О. В. Козлов, Б. М. Мордюк, Г. И. Прокопенко, *Пристрій для отримання порошкових матеріалів* (Патент України № 59770А, 15.09.2003) (Бюл. № 9, 2003).
5. Р. М. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1956).