

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ

Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачев

С целью определения фазового состава наноразмерных порошков систем железо-кобальт условий воздействия на них выполнен цикл работ. Фазовый состав и дисперсная структура образцов рассмотрены методом широкоугольной рентгенографии. Результаты по фазовому анализу изученных образцов составлены фазовые портреты наноразмерной системы железо-кобальт в области составов богатых кобальтом, которые свидетельствуют о сравнительно высокой устойчивости системы к окислению и сложном виде её диаграммы состояния при невысоких температурах.

Одним из основных направлений получения разнообразных материалов нового поколения, обладающих необычными (часто уникальными) свойствами, является формирование наноструктур путём уменьшения размеров зёрен и других параметров. Повышенный интерес к наноструктурным материалам обусловлен именно тем, что их «рабочие» конструкционные и функциональные свойства зачастую значительно превосходят свойства обычно применяемых на практике крупнокристаллических материалов. Новые проблемы и задачи создания материалов с заданными физико-химическими свойствами могут быть в ряде случаев успешно решены методами порошковой металлургии. Спектр научных и прикладных задач, связанных с получением и обработкой наноструктурных материалов, в т.ч. и термической, а также со стабилизацией их свойств в последнее время постоянно расширяется.

Даная работа является частью исследования наноразмерных порошков системы железо – кобальт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза образцов. Наноразмерные порошки (НП) взаимной системы железо – кобальт (Fe – Co) получались в струйном реакторе методом совместного восстановления водных растворов соответствующих солей (хлориды), при контролируемых условиях (температура, концентрации реагентов, pH среды). Полученные НП отделялись седиментацией, затем на фильтре в воронке Бюнера на колбе Бунзена с водоструйным насосом промывались дистиллированной водой и изопропиловым спиртом для абсорбции оставшейся влаги. Далее порошки сушились около 30 минут в вакуумном сушильном шкафу при 50 °С. До последующих операций порошки хранятся в плотно закрытых боксах.

Полученные НП взаимной системы Fe – Co представляют собой порошки чёрного цвета.

Методика эксперимента. Исследуемые образцы, содержащие от 80 до 90 %Co, подвергались термической обработке в муфельной печи в атмосфере кислорода при различных температурных режимах (200 °С, 300 °С, 350 °С, 400 °С) в течение 30 или 60 минут.

Для определения фазового состава исходные и термически обработанные НП исследовались рентгеноструктурным методом, который, как известно, позволяет достаточно просто определять параметры кристаллических решёток кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний. Рентгенограммы регистрировали на аппарате ДРОН-3.0 в медном фильтрованном излучении (никелевый фильтр). Качественный рентгенофазовый анализ проводился сопоставлением межплоскостных расстояний со справочными (табличными), с учётом интенсивности дифракционных максимумов. Межплоскостные расстояния (d_{hkl}) определялись из уравнения Вульфа-Брэгга (1) через дифракционные углы (2θ), которые оцениваются по положению дифракционных максимумов:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны характеристического излучения (для меди $\lambda_{Cu} = 1,9373 \text{ \AA}$), θ – угол между рентгеновским лучом и отражающей его кристаллографической плоскостью, и соответствует половине дифракционного луча.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция восстановления растворов солей металлов до НП в наших условиях – вероятнее всего двухстадийная, полупродуктом являются гидроксиды индивидуальных металлов или смешанные гидроксиды. Фактом в подтверждение этого является то, что при неполном восстановлении упомянутые гид-

рооксиды могут присутствовать в продуктах реакции – нанопорошках металлов.

На рентгенограммах всех исследуемых образцов определяются линии от металлической структуры с гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК), характерной для высокотемпературной фазы кобальта, и объёмноцентрированной кубической решёткой (ОЦК), характерной для структуры альфа-железа. На рисунке 1,а в качестве примера представлена рентгенограмма образца Fe – Co с содержанием кобальта 88 вес.%.
 Линии ГЦК фазы смещены к малым углам. Межплоскостные расстояния для фазы на основе кубического кобальта закономерно увеличиваются по мере возрастания в образцах содержания железа при концентрациях кобальта более 90 вес.%, при меньшем содержании кобальта межплоскостные расстояния практически не изменяются (рисунок 2). Т.о. можно говорить об образовании твёрдого раствора Fe – Co на основе кобальтовой структуры, с пределом растворимости железа около 10%. Присутствие железа стабилизирует ГЦК фазу, поскольку при малом его содержании на ряду с ним появляется «обычная» кобальтовая структура (или же твёрдый раствор на её основе), имеющая решётку с гексагональной плоской упаковкой (ГПУ) – термодинамически устойчивая для массивного кобальта при комнатной температуре.

Линии же «железной» ОЦК фазы смещены к большим углам (рисунок 2) и также линейно изменяются с увеличением содержания кобальта. Т.о., согласно правилу Вегарда, ОЦК структура также представляет собой твёрдый раствор, но в этом случае это раствор кобальта на основе структуры альфа-железа.

Более того, ГЦК и ОЦК структурам в исходных образцах, содержащих более 60 вес.% кобальта, сопутствует структура гидроксида кобальта, состав которой изменяется симбатно исходному составу, т.е. структура наиболее близка к фазе чистого гидроксида в образцах более богатых кобальтом.

Прогрев при 200 °С

В результате прогрева при 200 °С появляется очень небольшое количество шпинельной фазы, по параметру решетки близкой к Co_3O_4 ($\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$) (рисунки 1 б, в). Известно, что межплоскостное расстояние чистого оксида кобальта составляет 2,438 Å – (двойной брэгговский угол в «железном» излучении 46,8° для самой сильной линии 311).

Гидроксидная же фаза в результате прогрева исчезает вследствие термораспада.

Количество фазы Co_3O_4 – небольшое. При времени прогрева 30 минут она почти не заметна, при 60 минутах количество незначительно увеличивается.

Прогрев при 300 °С.

В результате прогрева при 300 °С происходит заметное увеличение (примерно в 2-3 раза) интенсивности линии 311 Co_3O_4 (рисунок 1 г, д). Видимо, при таком режиме прогрева завершается процесс разложения гидроксидных фаз и формирования шпинельной фазы, преимущественно состоящей из оксидов кобальта.

Ширина дифракционных максимумов по-прежнему велика, т.о. частицы оксидов имеют нанометровые размеры, что, вероятно, и облегчает процесс формирования шпинели при столь невысокой температуре. Возможно, что при таком прогреве происходит и некоторое окисление самих металлов, например, самых малых частиц или с поверхности, но незначительное.

Прогрев при 350 °С

Количество фазы Co_3O_4 продолжает увеличиваться (примерно в 2 раза). Кроме самой сильной линии 311 оксида Co_3O_4 становится отчетлива также и линия 220, причем обе они немного смещены, параметр шпинельной кубической фазы в среднем получается 8,107 Å, что заметно больше, чем у чисто кобальтовой шпинели – 8,084 Å. Это в свою очередь свидетельствует о появлении в кобальтовом оксиде железа.

При прогреве в течение 60 минут (по сравнению с 30 минутами) количество оксида увеличивается.

К тому же соотношение интенсивностей сильнейших линий железа и кобальта резко уменьшается и становится равным 0,23 (при 30 минутах) и 0,16 (при 60 минутах), то есть происходит заметное уменьшение количества ОЦК фазы по отношению к ГЦК фазе (таблица 1).

Уменьшение количества ОЦК фазы в некоторой степени объясняется переходом железа в шпинельную фазу (смешанный оксид – $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), и это в большей степени сказывается на количестве этой «железной» фазы, потому что железа в системе значительно меньше, чем кобальта. Весьма вероятно, ОЦК фаза легче окисляется, как более богатая железом.

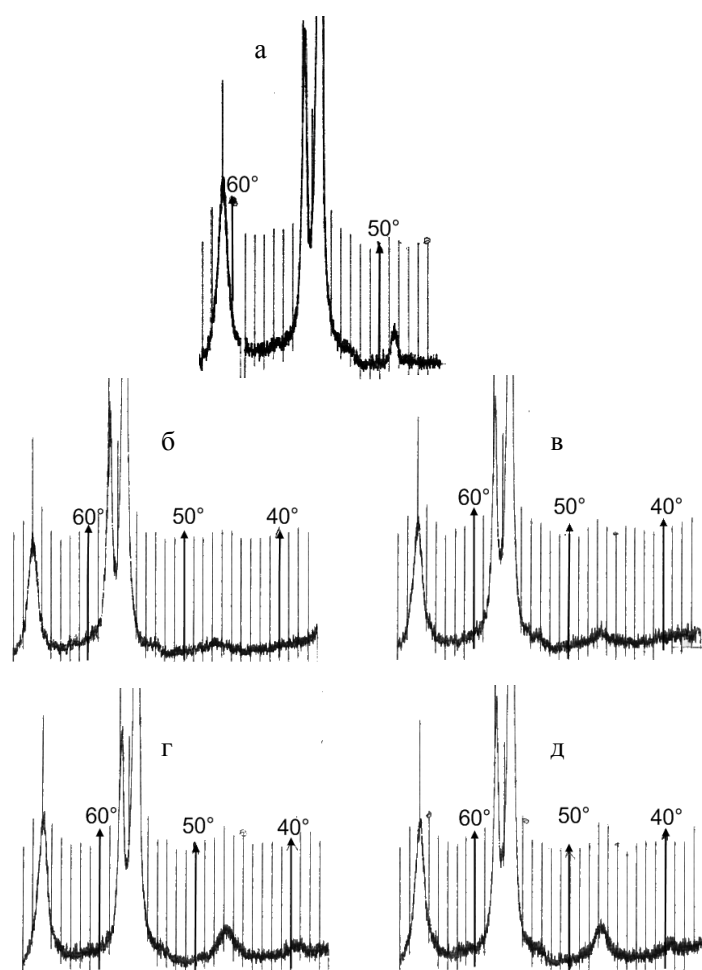


Рисунок 1. Рентгенограммы НП взаимной системы Fe – Co (12%Fe – 88%Co): а) исходный образец; образец после прогрева: б) 30 мин. при 200 °С, в) 60 мин. при 200 °С, д) 30 мин. при 300 °С, е) 60 мин. при 300 °С.

Таблица 1

Отношение ОЦК фазы к ГЦК фазе в НП FeCo					
Условия	исходный	200 °С	300 °С	350 °С, 30 м	350 °С, 60 м
ОЦК ÷ ГЦК	0,35	0,39	0,36	0,23	0,16

Таблица 2

Изменение соотношения ОЦК и ГЦК фаз при прогреве

Условия	Образец FeCo, вес.% Co			
	80 % Co	85 % Co	88 % Co	90 % Co
Без прогрева	41	2,36	0,35	0,081
200 °С		2,44	0,39	<0,083
300 °С		2,53	0,36	<0,083
350 °С, 30 м			0,23	
350 °С, 60 м			0,16	
400 °С, 30 м	6-10	1,29	0,15	0,071
400 °С, 60 м	1,11	0,77	0,083	0,045

В образце с содержанием кобальта 80 вес.% смешанная шпинельная фаза появляется на рентгенограмме сначала в виде «плеча» (при прогреве 30 мин.) на склоне линии 311 оксида Co_3O_4 , а потом и как отдельная линия (при прогреве 60 мин.). В образце с содержанием кобальта 85 вес.% эта смешанная шпинельная фаза так и остается в виде очень слабого плеча.

Во всех образцах появляется оксид CoO , больше в образцах более богатых кобальтом и при большем времени прогрева.

Также во всех образцах при 30-минутном прогреве появляется фаза кобальта, имеющая решётку с гексагональной плотной упаковкой.

Имеющаяся динамика отношения интенсивностей самых сильных линий ОЦК и ГЦК фаз приведена в таблице 2.

До температуры 300 °С существенных изменений в соотношении ОЦК и ГЦК фаз нет. При 350-400 °С усиливается окисление, и следовательно, как было сказано выше, количество ОЦК фазы уменьшается. Среди продуктов окисления появляется оксид двухвалентного кобальта. Теперь прямому окислению, видимо, подвергается и «кобальтовая» ГЦК фаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

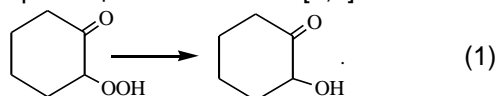
Полученные результаты, впервые описывающие фазовый портрет наноразмерной системы Fe – Co в области составов богатых кобальтом, говорят о сравнительно высокой устойчивости системы к окислению и сложном виде ее диаграммы состояния при невысоких температурах.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСАНОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КУМИЛПЕРОКСИРАДИКАЛУ

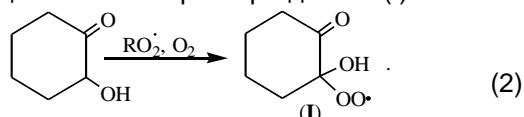
А.А. Акимов, А.Л. Перкель

Методом малых добавок определена парциальная константа скорости (k_p^H) взаимодействия α -СН-связи 2-гидроксициклогексанона с кумилпероксирадикалом. При 348 К $k_p^H = 41,7 \pm 0,3$ л/(моль·с).

2-Гидроксициклогексанон – основной предшественник деструкции углеродной цепи в процессе окисления циклогексана [1,2], образуется при распаде 2-гидропероксициклогексана [2,3]:



Радикально-цепное окисление 2-гидроксициклогексанона происходит преимущественно по α -СН-связи и приводит к образованию 1-гидрокси-2-оксоциклогексилпероксирадикала (I):

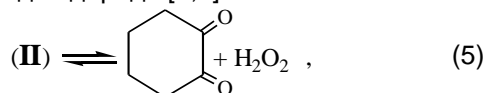


Последний либо диссоциирует на 1,2-циклогександион и радикал пероксида водорода [2]:

либо при взаимодействии с субстратом превращается в 2-гидрокси-2-гидропероксициклогексанон (II) [2]:



В дальнейшем (II) подвергается обратной диссоциации на 1,2-циклогександион и пероксид водорода [2,3]:



или деструкции в адипиновые ангидрид и кислоту [2,3]:



Известно, что α -кетоспирты относятся к числу легко окисляющихся органических со-