ГОУ ВПО «КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ УТЛ 1-ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СО РАН

з

\ г

*{*

*I*

На правах рукописи

**ПОПОВА АННА НИКОЛАЕВНА**

**04201156040**

21.04.2011

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА-
НОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Fe-Co И Fe-Ni**02.00.04 — Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: член-корр. РАН, доктор химических наук, профессор Захаров Ю.А.

Научный консультант: кандидат химических наук, доцент Пугачев В.М.

Кемерово 2011

СОДЕРЖАНИЕ v-

[ВВЕДЕНИЕ 5](#bookmark0)

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 15

1. Обзор способов получения НРП металлов 15
2. Получение НРП восстановлением солей металлов из растворов 23
	1. [Свойства наноразмерных металлических порошков 29](#bookmark6)
	2. [Фазовые состояния систем Fe-Ni и Fe-Co 40](#bookmark13)
		1. [Основные параметры твёрдых растворов 40](#bookmark14)
		2. [Фазовые состояния системы Fe-Ni 43](#bookmark15)
		3. [Фазовые состояния системы Fe-Co 45](#bookmark16)
	3. [Свойства магнитных НРП 47](#bookmark17)
	4. [Способы применения НРП 56](#bookmark18)
	5. Выбор обоснованного оптимального варианта направления

исследований для решения поставленных задач 58

[ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 60](#bookmark20)

1. [Исходные материалы 60](#bookmark21)
2. [Получение НРП железо-никель, железо-кобальт 60](#bookmark22)
3. Методы исследования 61
4. [Рентгенографические исследования 64](#bookmark23)
5. [Рентгенографический метод малоуглового рассеяния 65](#bookmark24)
6. [Рентгенодифракционный метод на дальних углах 66](#bookmark25)

[Рентгенофазовый анализ 66](#bookmark26)

Рентгеноструктурный анализ 68

1. [Метод растровой электронной микроскопии 69](#bookmark29)
2. [Метод анализа удельной поверхности 70](#bookmark30)
3. [Термогравиметрический анализ 72](#bookmark32)
4. [Магнитометрический метод анализа 73](#bookmark33)

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НРП Fe-Ni И Fe-Co С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ 74

1. Синнтез НРП Fe-Ni и Fe-Co 74
2. Образование оксидно-гидроксидных фаз при синтезе и их роль 80
3. Фазовый состав и структурные особенности наноразмерных

порошков Fe-Ni и Fe-Co 92

1. [Система железо-кобальт 93](#bookmark40)
2. [Система железо-никель 97](#bookmark41)
3. [Влияние времени хранения и температуры на фазовый состав наноразмерных систем Fe-Co и Fe-Ni 102](#bookmark42)
4. [Фазовый состав систем при хранении 102](#bookmark43)
5. Трансформации в системах железо-кобальт и железо-никель при

термическом воздействии на воздухе 110

1. Система железо-кобальт с большим содержанием кобальта. 113
2. Система железо-кобальт с большим содержанием железа.... 117 3.4.3. Трансформации в системах железо-кобальт и железо-никель при

термическом воздействии в вакууме 120

1. [Особенности поведения системы Fe-Co 120](#bookmark51)
2. [Особенности поведения системы Fe-Ni 125](#bookmark52)
3. [Фазовые портреты наноразмерных систем Fe-Co и Fe-Ni 130](#bookmark54)

[ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НРП Fe- Co и Fe-Ni 141](#bookmark55)

1. [Исследование дисперсности НРП 141](#bookmark57)
2. [Исследование дисперсности методом МУР 141](#bookmark58)
3. [Исследование дисперсности методом БЭТ 143](#bookmark59)
4. [Влияние состава НРП на их плотность 145](#bookmark60)
5. Зависимость пикнометрической плотности НРП от их состава 145
6. [Пористость 149](#bookmark64)
7. [Особенности морфологии НРП Fe-Co и Fe-Ni 151](#bookmark65)
8. Термостимулируемые процессы на поверхности НРП Fe-Co и Fe-Ni

 156

1. [Магнитные свойства НРП Fe-Co и Fe-Ni 162](#bookmark67)

ВЫВОДЫ 168

[ЛИТЕРАТУРА 170](#bookmark68)

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения закономерностей синтеза наноразмерных по­рошков Fe-Co и Fe-Ni восстановлением гидразингидратом водных растворов солей металлов в щелочной среде, в том числе стадийности процессов, соста­вов и структур промежуточных (гидроксиды и смешанные гидроксиды ме­таллов), побочных (трудно восстанавливаемые оксидно-гидроксидные фазы и шпинели) и целевых продуктов определены оптимальные условия получе­ния рентгенографически чистых наноразмерных биметаллических порошков и разработана учитывающая установленные стадии процесса схема синтеза.
2. В результате исследования фазовых составов систем определены ус­ловия образования и границы гомогенности НТРМ Fe-Co и Fe-Ni, а также по­строены фазовые портреты НРМ Fe-Co и Fe-Ni в области температур вблизи нормальных и выявлены некоторые их особенности в сравнении с фазовыми диаграммами состояния массивных систем:

а) термодинамические состояния систем в силу их энергонасыщенно­сти соответствуют более высоким температурам (500 - 700 К) на фазовых диаграммах, чем температуры их получения (350 — 360 К); для характеристи­ки этих состояний введено понятие «эффективных» повышенных темпера­тур;

б) обнаружены отклонения концентрационных пределов взаимной рас­творимости металлов от их положения на равновесных диаграммах состоя­ния - как результат высокой скорости и неравновесности процесса восста­новления;

в) установлены области двухфазности системы Fe-Co для составов мо­нофазных на обычной диаграмме состояния - как следствие двухфазности наноразмерного кобальта и особенностей способа получения НРМ.

1. Установлена качественно подобная для частиц Fe-Co и Fe-Ni трех­уровневая морфология: кристаллиты (5 — 30 нм) — сложенные из них ком­пактные, не разрушаемые ультразвуком сфероподобные агломераты (60 - 200 нм) - составленные из них относительно крупные, разнообразные по форме (зависящей от состава) рыхлые агломераты. Дисперсная структура и состав частиц при длительном хранении в нормальных условиях (2-3 года) изменяются незначительно.
2. В качестве поверхностных нанообразований на частицах металлов обнаружены оксиды, оксидно-гидроксидные фазы и карбонаты, температуры их разложения существенно ниже, чем у массивных веществ. Также на по­верхности имеются сорбированные физически вода, углекислый газ и кисло­род.

Показано, что НРП Fe-Co и Fe-Ni являются слабыми магнитотвер­дыми материалами; величины намагниченности насыщения в относительно слабых полях превышают известные для массивных и полученных иными способами наноразмерных систем аналогичных составов на 10 - 15%