

УДК 546.725
МНРТИ 31.15.17

ЕКІ КОМПОНЕНТТІ FE-CO ЖҮЙЕСІНІҢ НАНОӨЛШЕМДІ ҰНТАҚТАРЫН АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ КЕЙБІР ҚАСИЕТТЕРІ

СЕЙТБЕКОВА Г.А., НУРЛЫБАЕВА А.Н., САДИЕВА Х.Р.,
ҚАЛМАХАНОВА М.С., СМАТАЙ М.Е., ҚҰЛМАХАНБЕТОВА А.Ш.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Осы жұмыста хлоридты тұздарының сулы ерітіндісін 70-80°C кезінде тотықсыздандыру әдісімен алынған Fe-Co жүйесінің наноөлшемді ұнтақтарының синтезделу ерекшеліктері мен кейбір қасиеттері зерттелінді. Алынған нәтижелердің негізінде зерттелінетін жүйенің фазалық құрамының және морфологиясының ерекшеліктері талданған, термоиницирленген процестердің сипаты мен температурасы деривато-масспектрометрлік әдіспен анықталды. Сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен синтезделініп алынған металл бөлшектерінің мөлшері, пішіні және морфологиялық ерекшеліктері қарастырылды.

Түйінді сөздер: Наноөлшемді ұнтақтар, наноөлшемді темір-кобальт жүйесі, фазалық құрамы, моноөлшемді жүйе

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ FE-CO

Аннотация: В этой работе были изучены некоторые свойства и особенности синтеза наноразмерных порошков системы Fe-Co, полученных методом окислительной восстановления при 70-80°C водных растворов хлоридных солей. На основе полученных результатов проанализированы особенности морфологии и фазового состава исследуемой системы, характер и температура термоиницированных процессов определены деривато-масспектрометрическим методом. Рассмотрены размеры, формы и морфологические особенности деталей синтезированных металлов, с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Ключевые слова: Наноразмерные порошки, наноразмерная железо-кобальтовая система, фазовый состав, моноразмерная система

RECEIPT OF NON-MEASURED POWDERS OF TWO COMPONENT FE-CO SYSTEMS AND SOME OF THESE PROPERTIES

Abstract: In this work, some properties and features of the synthesis of nanoscale powders of the Fe-Co system obtained by oxidative reduction at 70-80°C of aqueous solutions of chloride salts were studied. Based on the results obtained, the morphology and phase composition of the system under study are analyzed, and the nature and temperature of thermoinitiated processes are determined by the derivative-mass spectrometric method. The sizes, shapes, and morphological features of synthesized metal parts are considered using a scanning electron microscope.

Key words: Nanoscale powders, nanoscale iron-cobalt system, phase composition, monoscale system

Наноөлшемді металдардың физикалық химия мен материалтану бағытындағы перспективті, бірақ әлсіз зерттелген бағыттарының бірі – көп компонентті біртекті (қатты ерітінділер) немесе гетерогенді (нанокомпозиттер) жүйелердің синтезін, қасиеттері мен практикалық қолданылу болашағын зерттеу болып табылады. Мұнда темір тобының ауыспалы металдары ерекше қызығушылық тудырады.

Бұл жұмыста зерттеу нысандары – темір-кобальт (Fe-Co) екілік жүйесінің наноөлшемді металл ұнтақтары болып есептеледі.

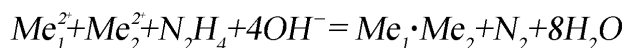
Fe-Co жүйесінің наноөлшемді ұнтағының қолданылуы әртүрлі болуы мүмкін (магнитті материалдар; катализаторлар; радионуклидтердің магнетохимиялық бөлінуі; ағзаны санаға магниттік-басқармалық жеткізетін бағыттағы дәрілік заттарды тасымалдаушылар және т.с.с.). Наноөлшемді ұнтақтарды тиімді пайдалану тұрғысынан олар белгілі бір физика-химиялық қасиеттердің талап ететін комбинацияларына ие болуы қажет, мысалы, диамагниттік қоспалармен минималды сұйылту, қажетті дисперстілік және моноөлшемді (жеке магниттік домендердің мөлшеріне жақын немесе оған теңестіру), бөлшектердің пішіні, коррозияға төзімділігі, жоғары меншіктік беті. Іс жүзінде тәжірибеде материалдың физикалық (техникалық) параметрлерін анықтайтын белгілі бір қасиеттер кешені іске асырылады.

Нанометрлік өлшемді металдарды алудың белгілі әдістерінің ішінде бірқатар ерекшеліктері мен технологиялық перспективасы бар бақыланатын реакция жағдайында ерітінділерде (сулы және сулы емес) олардың қосылыстарының тотықсыздануына негізделген әдістер болып табылады. Оның артықшылығы – препаративтік қолжетімділігі, салыстырмалы түрде аппараттардың қарапайымдылығы, төмен энергия сыйымдылығы және синтезді масштабтау мүмкіндігі. Бұл әдіс салыстырмалы түрде қарапайым және арзан технологияны қолдана отырып өнімнің үлкен көлемін алуға мүмкіндік беретін жалғыз әдіс. Синтездеу принципінің белгілі болуына жә-

не оның перспективтілігіне қарамастан, осы салада жүйелі зерттеулер аз; орындалған жұмыстар фрагментті және негізінен патентке бағытталған [1-3] және аралас екі компонентті металл жүйелерінің синтезі мен қасиеттеріне қатысты бірқатар мәселелер зерттелмеген.

Жалпы, бұл жұмыс ерітінділерде әрқилы прекурсорлардың тотықсыздануы, мақсатты өнімнің қасиеттеріне (мөлшері, пішіні және морфологиясы, фазалық құрамы, беттің күйі, электрлік және магниттік қасиеттері бойынша нано- және субмикро- бөлшектердің таралуы) реакцияны жүргізу шарттарының әсері (құрамы, реагенттердің концентрациясы және берілу жылдамдығы, температура, ортаның рН-ы, араласу жағдайы, магниттік өрістің әсері және т.б.), қажетті қасиеттегі нанометалдарды алу үшін синтездеу жағдайын оңтайландырудың жалпы міндеттерін және технология негіздерін жасауда наноөлшемді ауыспалы металдардың өзара әрекеттесу жүйелерін синтездеу кезінде жүретін физикалық-химиялық процестерді жүйелік зерттеуде алғашқылардың бірі болып саналады.

Тәжірибелік бөлім. Екі компонентті темір-кобальт жүйесінің наноөлшемді ұнтағын алу үшін олардың прекурсорларының сулы ерітінділерінен күшті сілтілік ортада гидразингидратпен тотықсыздандырып тұндыру әдісі таңдап алынды. Наноөлшемді жүйенің қасиеттері бойынша қажетті өнімді алу барысында синтездеу параметрлеріне бақылау жүргізілді (реакциялық қоспаның температурасы, синтездеу уақыты, реагенттердің арақатынасы). (Fe-Co) металдардың наноөлшемді жүйесінің химиялық құрамы прекурсорлардың – метал тұздарының арақатынасы бойынша анықталды. Екікомпонентті темір-кобальт наноөлшемді ұнтағы көлемі 0,5 дм³ ашық типтегі реакторда 70-80°C кезінде, күшті сілтілік ортада (рН = 11-14) гидразингидратпен тотықсыздандырылып және металл тұздарының ерітінділерінің қоспасын үздіксіз араластыра отырып алынды. Реакция желісі келесідей:



Реакцияның жүру уақыты шамамен 10 минут, тұнба дистилденген сумен және изо-пропил спиртімен жуылды, сүзілді. Ұнтақ бөлме температурасында вакуумде кептірілді. Ортаның рН «И-150» маркалы рН-метрде айқындалды.

Металдардың наноөлшемді ұнтақтарының үлгілері рентгенофазалық (дифрактометр ДРОН-3) әдіспен зерттелінді.

РФЭС әдісімен термодинамикалық тұрғыдан белсенді NaH_2PO_2 және $NaBH_4$ $NaBH_4$ тотықсыздандырғыштарды қолдану синтездеу кезінде фосфор мен бордың байланысуы салдарынан наноөлшемді металдардың едәуір ластануына әкелетіндігі дәлелденді, сондықтан гидразинді ($N_2H_4 \cdot H_2O$) тотықсыздандырғыш ретінде пайдалану рентгенологиялық «таза» наноөлшемді ұнтақтарды алуға мүмкіндік береді, олардың құрамында тотықсыздандырғыштың тотығу өнімдері жоқтың қасы. Бұл жағдайда рентгенофазалық талдаумен FeCo жүйесінің синтезделуі мүмкін болатын металдардың беттік гидрототықтары мен тотықтарының термиялық ыдырауы бойынша – рН аймағы, температура және реагенттердің концентрациясы анықталды.

Рентгендік талдау (құрылымдық және фазалық) FeCo наножүйесінде компоненттердің салыстырмалы шоғырлануының кең диапозонында қатты ерітінділердің түзілетінін көрсетті.

Рентгенограммадан көрініп тұрғандай кобальттың 50-ден 70-ге дейінгі салм.% құрамдағы аймағында тек қатты ерітіндінің көлемдік-ортақтандырылған кубтық фазасы болатындығы көрінеді. Кобальттың үлесін 30% бастап төмендеткенде, көлемді-орталықтандырылған кубтық фазаның мөлшері тез кемиді. Бұл аймақтағы тор параметрі қарапайым темірдің тор параметріне тең (тиісінше 2,865 және 2,8664 Å).

Кобальттың концентрациясы 50%-дан аз болған кезде фазаға құрамы бойынша күрделі гидроксидтік темір-кобальт фазасы араласады, темір +3 тотығу дәрежесіне ие болады. Бұл фаза синтездеуден кейін, түзілген металдық тұнба реакция өнімдерінен және бастапқы реагенттердің артық мөлшерінен,

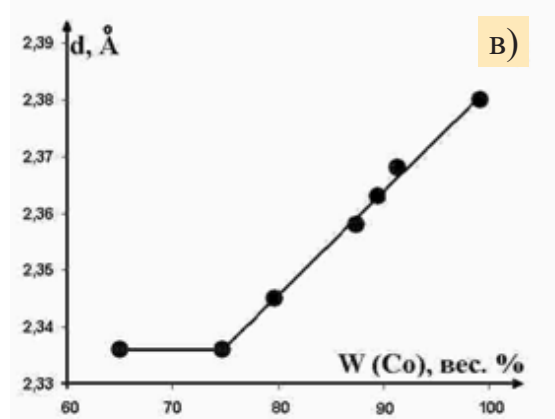
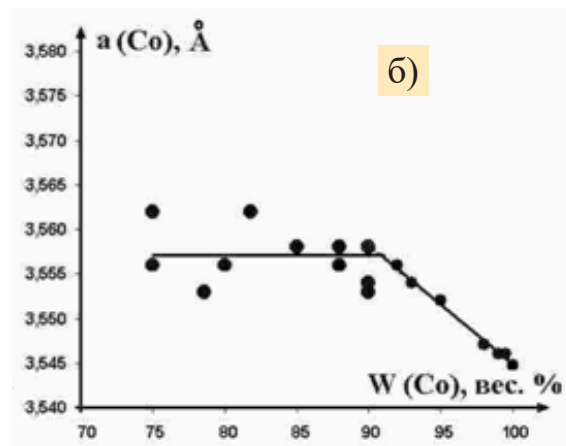
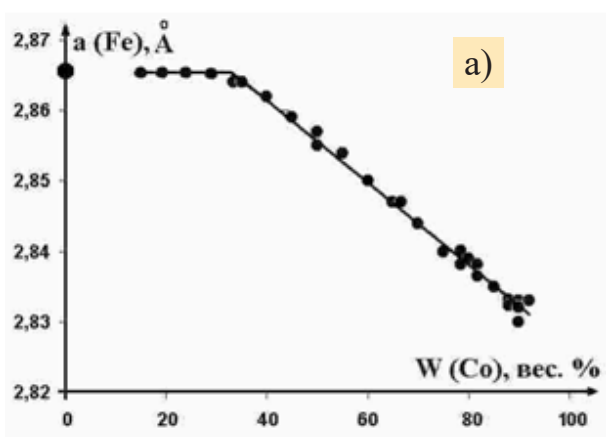
сонымен қатар тотықсыздандырғыш – гидразиннен жуылғаннан кейін түзіледі.

Кобальтқа бай аймақта FeCo қатты ерітіндісінің төменгі (темір бойынша) шекарасы байқалады, гидроксидті және «кобальттық» фазалары пайда болады.

101-ге дейінгі жазықтықаралық қашықтық мысалында гидроксидті фазаның тор мөлшері кобальт бойынша 75-100 салм.% құрамды аймақта сызықтық өзгереді, кәдімгі кобальт гидроксидіне сәйкес келетін 2,38 Å мәніне жетеді. Екінші фазаға келетін болсақ, бұл жоғары температуралы қырлыорталықтандырылған кобальт фазасындағы темірдің қатты ерітіндісі. Бұл фаза өте аз мөлшерде 70-80 мол.% кобальт кезінде пайда болады, бірақ оның параметрін жеткілікті дәлдікпен анықтау мүмкін емес. 90%-дан кейін (көлемді-орталықтандырылған кубтық фазасы жоғалған) қырлыорталықтандырылған кубтық фазасының параметрі таза «кобальт» фазасының параметрлік мәніне сәйкес төмендейді. Ерігіштіктің шегі бастапқы құрамы бойынша шамамен 91% Co аймағында жатыр.

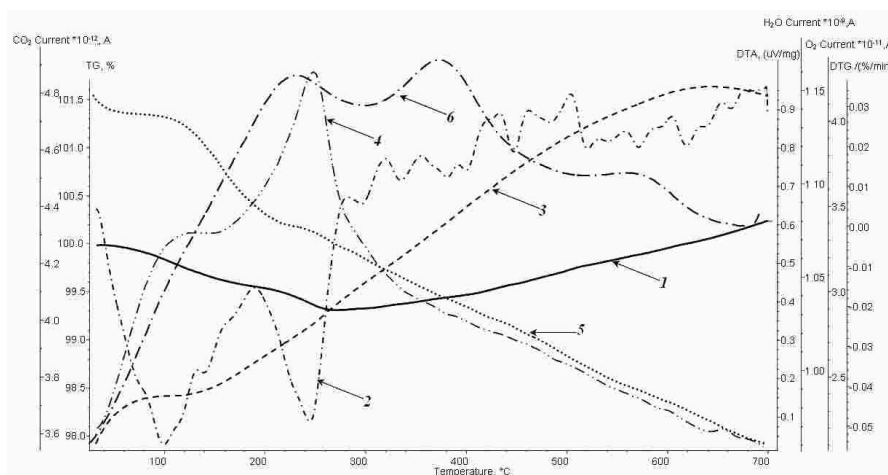
Сонымен, алғашқы рет тұздардың сулы ерітінділерден тотықсыздандыру әдісімен (күшті сілтілік орта, тотықсыздандырғыштың артық мөлшері, 70-80°C), нанокристалды темір-кобальттың қатты ерітінділері алынды.

Рентгенфлуоресцентті зондтық талдау (Рентгенофазалық талдау) қатты ерітінділер түзілетін аймақта Fe және Co компоненттерінің арақатынасы есептелгенге сәйкес келетіндігін, сонымен қатар наноөлшемді ұнтақтың құрамында O_2 қоспасының (синтездеу режиміне тәуелді 1–6 салм.%) және басқа талданатын элементтер бойынша жоғары тазалық дәрежесінің (0,05 салм.% кем) болатындығын көрсетті. Осыған байланысты және наноөлшемді ұнтақтардың бетін және ондағы термиялық ынталандырылған өзгерістердің сипатын зерттеу үшін дериватографиялық талдау жүргізілді. Барлық қарастырылған наноөлшемді ұнтақтар үшін H_2O , O_2 , CO_2 , гидрототықтар, тотықтар, карбонаттар сорбциясы және олардың мөлшерінің синтез жағдайларына тәуелділігі адсорбцияланған газдар мен беткі наноэлементтер қосылыстарының сапалық ұқсастығы анықталды (2-сурет).



1 сурет –

- а) FeCo-ның көлемдік орталықтандырылған кубтық фазасының тор параметрі;
 б) FeCo қырлы орталықтандырылған кубтық фазасының тор параметрі;
 в) кобальт гидроксидінің 101 жазықтық аралық арақашықтығы



2 сурет – FeCo наноөлшемді ұнтағының термоаналитикалық мәліметтері; 1-қисық TG-; 2-қисық DTA; 3-DTG; 4,5,6-қисықтар – H_2O , O_2 және CO_2 сәйкес иондық токтар

Сондай-ақ наноөлшемді ұнтақтарды қыздыру кезінде жүретін реакциялардың сапалық жалпы сипаты көрсетілді, десорбция беттік гидрототықтардың, карбонаттардың және тотықтардың термиялық ыдырауы, микроэлементтердің оттегі мөлшерімен екінші дәрежелі тотығуы. Әртүрлі құрамдағы наноөлшемдер үшін осы реакциялардың жүру

температурасының диапазоны анықталған. Олар десорбция процестеріне жақын (80–110°C) және гидрототықтардың (220–280°C), карбонаттардың (300–320°C) және оксидтердің (360–400°C) наноаралығының термиялық ыдырау реакцияларынан едәуір ерекшеленеді. Олар десорбция процестеріне (80–120°C) жақын және карбонаттар (300–

320°C), тотықтар (360-400°C) мен гидрокись (230-280°C) наноаралығындағы реакциялар анағұрлым ерекшеленеді.

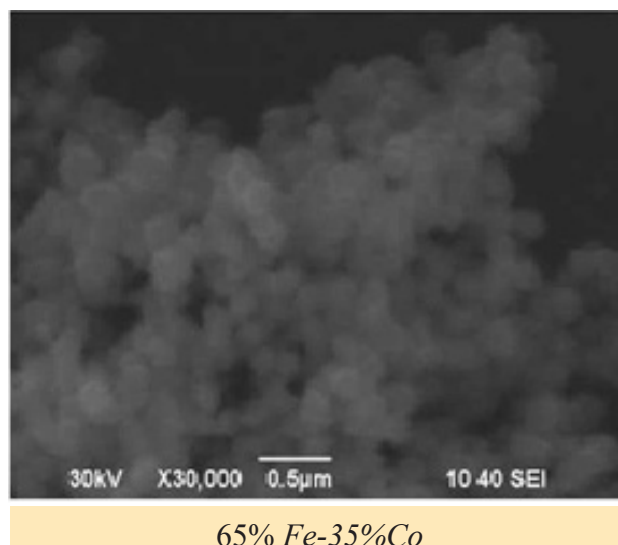
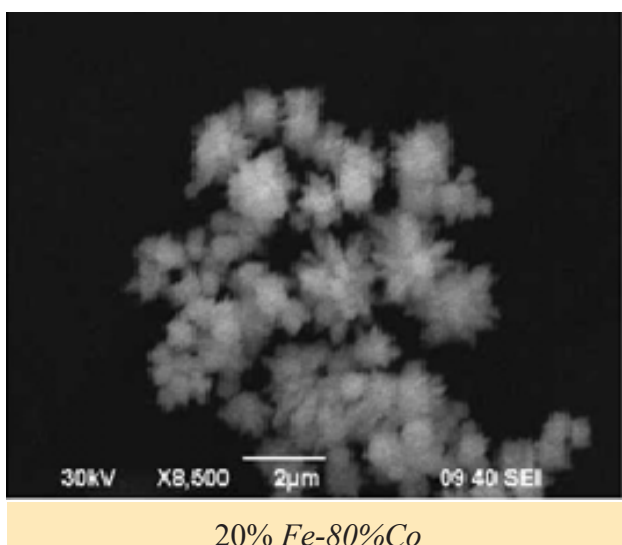
Қорытынды

1. Наноқосылыстардың беткі қабаттарының термиялық тұрақтылығы (ыдыраудың температуралық аймақтарында – жүздеген градус) көлемдік үлгілерге қарағанда айтарлықтай төмен, бұл инертті атмосферада наноөлшемділерді қыздырған кезде наноөлшемді

ұнтақты ластанудан терең тазартуға мүмкіндік береді.

2. Дериватографияның (2-сурет) және рентгендік талдаудың нәтижелері FeCo қатты ерітінділерінің нашар тотығуы темірге бай аймақтарда әлсіз екендігі туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

3. Наноөлшемді ұнтақтарды алу режимінің олардың өлшемі мен пішініне әсер етудің мысалы ретінде FeCo жүйесінің сфералық, дендритті және тізбекті құрылымдарын (3-сурет) келтіруге болады.



3 сурет – Өзара әрекеттескен наноөлшемді металдар жүйесінің агломераттарының типтік пішіндері және өлшемдері

Тұтастай алғанда, бөлшектердің морфологиясы үш деңгейлі (бөлшектердің өлшемі бойынша) модель аясында сипатталған. 5–15 нм фракциясы монокристаллиттерден тұрады, нанокристаллиттер өлшемі 100-200 нм сфералық, немесе фракталдық типті агрегаттарға

біріктірілетіні электрондық микроскопия әдісі мәліметтерінен көрінеді. Бұл агрегаттар өз кезегінде әрқилы пішіндегі үлкен, бос ассоциацияға түсуі мүмкін. (3-суретте) нақты көрсетілген.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Левина В.В., Сидорова Е.Н. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием. // «Перспективные материалы». – 2000. – №6. – С. 87-92.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Fine Particles – Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth / ed. by T. Sugimoto // Marcel Dekker, New York. 1996.