

PACS numbers: 75.20.En, 75.30.Cr, 75.50.Bb, 75.50.Tt, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.40.Rs

## **Влияние магнитного поля на фазово-структурное состояние и магнитные свойства высокодисперсных порошков Fe, полученных электроискровым диспергированием**

А. Г. Дубовой, А. Е. Перекос\*, В. А. Лавренко\*, Ю. М. Руденко,  
Т. В. Ефимова\*, В. П. Залуцкий\*, Т. В. Ружицкая\*, А. В. Котко\*,  
Ал. Д. Золотаренко, Ан. Д. Золотаренко

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

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

Обнаружено влияние магнитного поля на фазовый состав, дисперсность и магнитные свойства высокодисперсных порошков железа, полученных методом электроискрового диспергирования в жидких органических средах. Показано, что эффект зависит от рабочей среды и напряжённости внесённого магнитного поля. Высказано предположение, что изменение удельной намагниченности насыщения при наложении внешнего магнитного поля может быть связано с наведённым суперпарамагнетизмом (или ферромагнетизмом) углеродных наноструктур.

Виявлено вплив магнетного поля на фазовий склад, дисперсність та магнетні властивості високодисперсних порошків заліза, одержаних методом електроіскрового диспергування в рідких органічних середовищах. Показано, що ефект залежить від робочого середовища і напруженості внесеного магнетного поля. Висловлено припущення, що зміна питомої намагнетованості наситу при накладанні зовнішнього магнетного поля може бути пов'язаною з наведеним суперпарамагнетизмом (або ферромагнетизмом) вуглецевих наноструктур.

The influence of magnetic field on phase composition, dispersivity, and magnetic properties of superfine powders fabricated by electric-spark dispersion technique in the liquid organic media is revealed. As shown, this effect is dependent on the working medium and external magnetic-field strength. As proposed, the change of specific saturation magnetization during superposition of external magnetic field can be conditioned by the induced superparamagnetism (or ferromagnetism) of carbon nanostructures.

**Ключевые слова:** электроискровое диспергирование, высокодисперсные порошки, фазовый состав, кристаллическая структура, магнитные свойства.

*(Получено 25 января 2012 г.; после доработки — 1 марта 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов получения высокодисперсных порошков (ВДП) металлов и сплавов является метод электроискрового диспергирования (ЭИД) [1–2]. Этот метод обладает рядом технологических и физических преимуществ. Он достаточно прост в аппаратном оформлении, обладает экологической чистотой, безотходностью технологии, низкой энергоемкостью, экономичен. Кроме этого, для метода ЭИД характерны высокие температуры ( $> 4000$  К) в зоне синтеза порошков, сверхвысокие скорости охлаждения ( $> 10^9$  К/с), высокая дисперсность получаемого продукта (10–1000 нм).

Метод ЭИД заключается в возбуждении электрического разряда между двумя электродами или кусочками материала, подлежащего диспергированию, помещенными в диэлектрическую, жидкую среду. Под воздействием искрового разряда происходит оплавление микрообластей электродов или гранул и выброс металлического пара и расплавленных капель в окружающую жидкость (зону искрового разряда), в которой формируются частицы металлов в процессе их быстрого охлаждения.

При протекании искрового разряда в зоне плазменного канала и в окружающей жидкости возникают электрические и магнитные поля сложной конфигурации, которые, очевидно, оказывают влияние на процесс диспергирования. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния внешнего постоянного магнитного поля на фазовый состав и дисперсность ВДП Fe.

## 2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

ЭИД подвергались электроды из стали 45, содержащей, согласно данным рентгеноспектрального элементного анализа, 0,66% вес С. Процесс ЭИД осуществляли в 4-х диэлектрических жидкостях: дистиллированной воде, этаноле, глицерине и толуоле (которые выбирали с таким расчетом, чтобы они содержали разное количество атомов кислорода и углерода) на установке, сконструированной в ИПМ НАН Украины им. И. Н. Францевича [2]. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Напряжение между электродами было 300 В, средний ток во время искрового разряда находился в интервале 200–300 мА. Кристаллическую структуру и фазовый состав

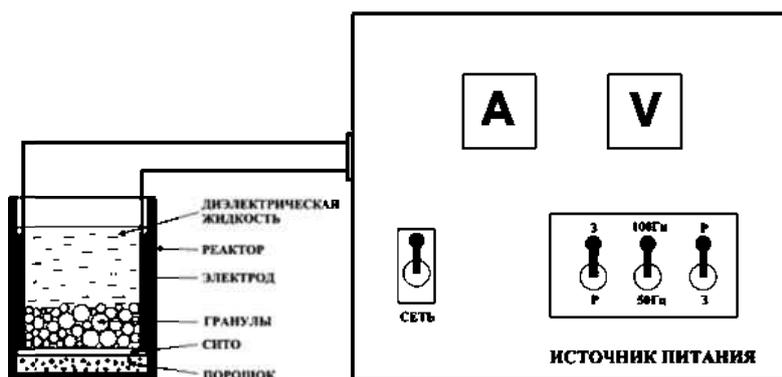
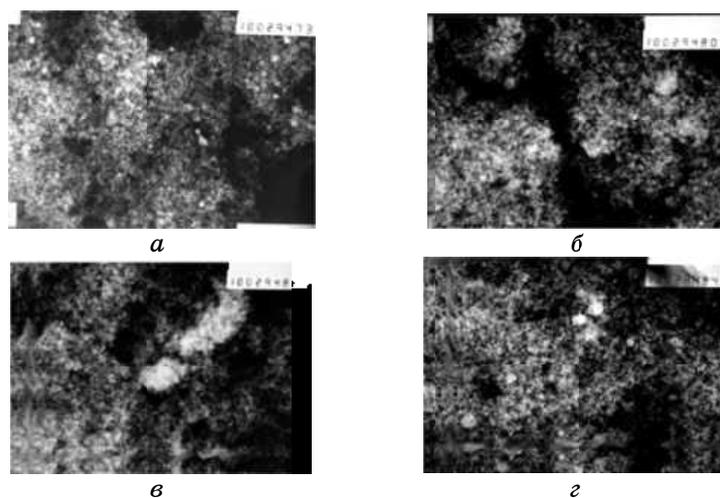


Рис. 1. Принципиальная схема метода ЭИД материалов.

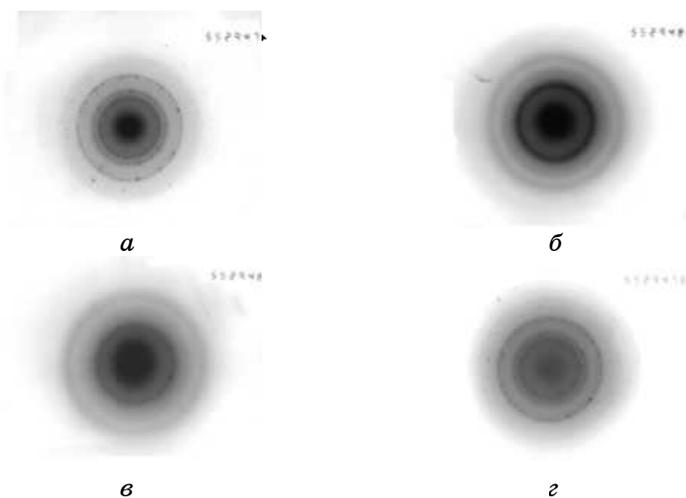
ВДП изучали при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в кобальтовом излучении, а магнитные свойства — с использованием баллистического магнитометра в диапазоне полей до 800 кА/м при комнатной температуре. Внешнее магнитное поле напряженностью 80 кА/м формировали при помощи постоянного магнита, между полюсами которого помещали реактор для синтеза порошков. Размеры частиц определяли тремя способами: по уширению линий на электронограммах (мелкая фракция), по электронным микрофотографиям (средняя фракция) и по уширению линий на рентгенограммах (крупная фракция) методом аппроксимации [3].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 2, 3 представлены электронограммы и микрофотографии высокодисперсных частиц Fe, полученных в дистиллированной воде и этаноле без магнитного поля и при его наложении. На микрофотографиях видны частицы сферической формы с широким распределением частиц по размерам. По этим микрофотографиям легко определить размеры частиц средней фракции, которые, согласно табл., находятся в интервале 200–300 нм. Размеры частиц наиболее мелкой фракции можно определить по уширению линий на электронограммах, а размеры частиц наиболее крупной фракции, которые дают преобладающий вклад в рассеяние рентгеновский лучей, — по уширению рентгеновских линий. Результаты этих расчетов также приведены в табл. и, таким образом, свидетельствуют о том, что размеры частиц, полученные методом ЭИД, находятся в широком интервале размеров от 20 нм до 1 мкм. Такой вывод согласуется с результатами исследований других авторов, полученными в целом ряде работ [1–2, 4–6]. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 2 и 3, а также в табл., свидетельствуют о том, что наложение



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии порошков железа, полученных в дистиллированной воде (*a, б*) и этаноле (*в, г*) без магнитного поля (*a, в*) и при его наложении (*б, г*).



**Рис. 3.** Электронные микродифракции порошков железа, полученных в дистиллированной воде (*a, б*) и этаноле (*в, г*) без магнитного поля (*a, в*) и при его наложении (*б, г*).

магнитного поля оказывает заметное влияние на дисперсность частиц только мелкой фракции, оставляя практически неизменными размеры частиц средней и крупной фракций.

На рисунках 4 и 5 приведены рентгеновские дифрактограммы

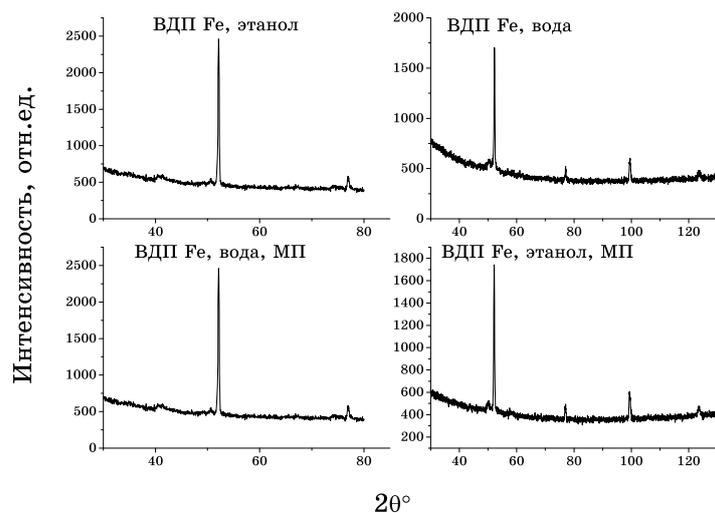
**ТАБЛИЦА.** Фазовый состав и размеры ОКР порошков железа, полученных в дистиллированной воде, этаноле, глицерине, толуоле при наложении внешнего магнитного поля.

| Условия получения    | Фазовый состав                 |     | Размеры частиц, нм |     |      |
|----------------------|--------------------------------|-----|--------------------|-----|------|
|                      | фазы                           | %   | ЭГ                 | ПЭМ | РСА  |
| Вода, $H = 0$        | $\alpha$ -Fe,                  | 95  | 90                 | 300 | 1000 |
|                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 5   |                    |     |      |
| Вода, $H \neq 0$     | $\alpha$ -Fe,                  | 96  | 60                 | 300 | 1000 |
|                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 4   |                    |     |      |
| Этанол, $H = 0$      | $\alpha$ -Fe,                  | 93  | 30                 | 200 | 180  |
|                      | $\gamma$ -Fe                   | 7   |                    |     |      |
| Этанол, $H \neq 0$   | $\alpha$ -Fe,                  | 95  | 20                 | 200 | 150  |
|                      | $\gamma$ -Fe                   | 5   |                    |     |      |
| Глицерин, $H = 0$    | $\alpha$ -Fe                   | 100 | —                  | —   | 90   |
| Глицерин, $H \neq 0$ | $\alpha$ -Fe,                  | 90  | —                  | —   | 90   |
|                      | С (графит)                     | 10  |                    |     |      |
| Толуол, $H = 0$      | $\alpha$ -Fe,                  | 20  | —                  | —   | -30  |
|                      | $\gamma$ -Fe,                  | 30  |                    |     |      |
|                      | Fe <sub>3</sub> C              | 50  |                    |     |      |
| Толуол, $H \neq 0$   | $\gamma$ -Fe,                  | 30  | —                  | —   | 25   |
|                      | Fe <sub>3</sub> C              | 70  |                    |     |      |

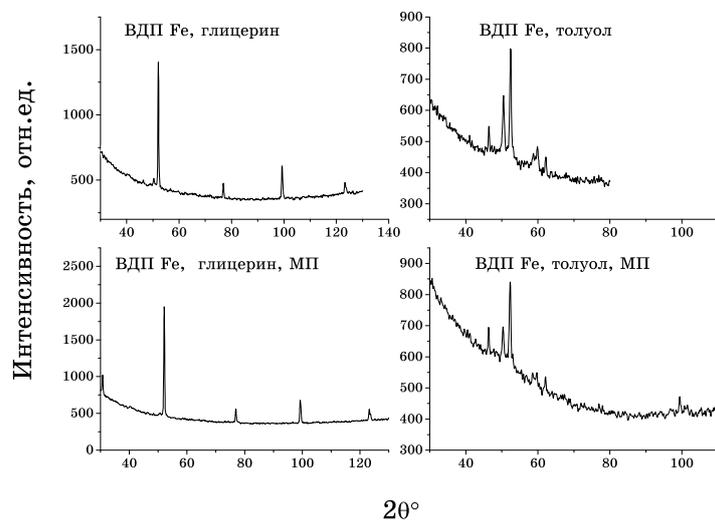
всех исследованных ВДП как без наложения, так и с наложением магнитного поля, а в табл. — результаты определения их фазового состава.

Эти результаты свидетельствуют о том, что фазовый состав ВДП, полученных в различных жидкостях, при наложении магнитного поля ведет себя по-разному. Так, фазовый состав ВДП железа, полученных в дистиллированной воде и этаноле, изменяется только по процентному содержанию наблюдаемых фазовых составляющих; количества менее магнитных оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe при наложении магнитного поля несколько ( $\cong 1\%$  и  $2\%$  соответственно) уменьшаются. Для ВДП железа, полученных в глицерине и толуоле, изменяются как качество, так и количество наблюдаемых фаз: в глицерине при наложении магнитного поля появляется графит, а в толуоле — исчезает сильномагнитная фаза  $\alpha$ -Fe.

Еще более значительные изменения имеют место при наложении магнитного поля для полевых зависимостей удельных намагниченностей, приведенных на рис. 6–9. Первый вывод, который можно сделать при анализе этих зависимостей, — полевые зависимости также по-разному реагируют на приложение магнитного поля для разных жидкостей. Так, для ВДП железа, полученных в воде, ход полевых зависимостей удельной намагниченности практически не изменяется при наложении магнитного поля. Для ВДП железа, по-



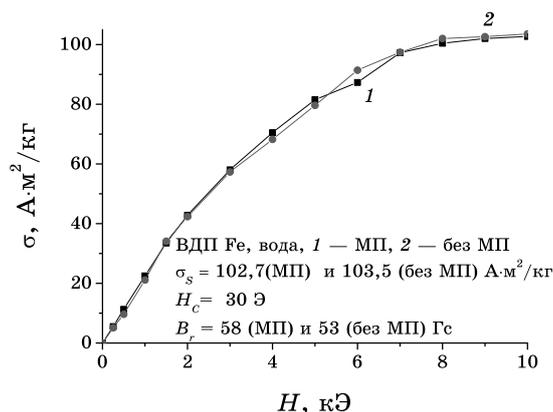
**Рис. 4.** Фрагменты дифрактограмм ВДП железа, полученных в воде и этаноле без магнитного поля и при его наложении.



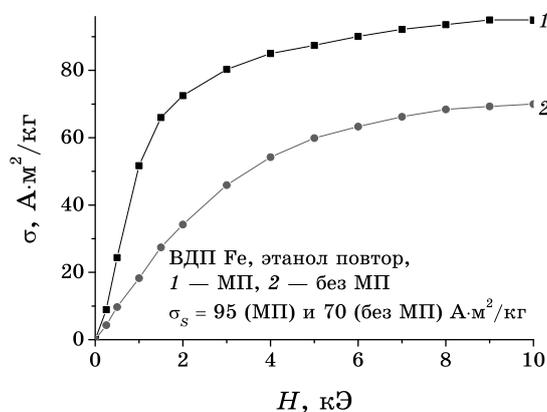
**Рис. 5.** Фрагменты дифрактограмм ВДП железа, полученных в глицерине и толуоле без магнитного поля и при его наложении.

лученных в этаноле и глицерине, полевые зависимости удельной намагниченности при наложении магнитного поля идут выше аналогичных зависимостей, измеренных без наложения магнитного поля, а для ВДП железа, полученного в толуоле, наоборот, ниже.

Перейдем теперь к анализу и обсуждению полученных экспери-



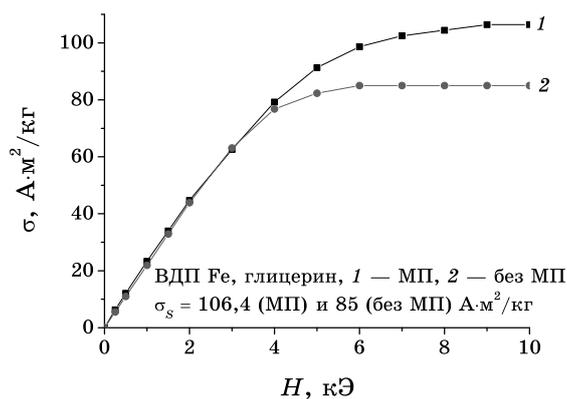
**Рис. 6.** Полевые зависимости удельной намагниченности ВДП железа, полученные в воде в нулевом магнитном поле и при его наложении.



**Рис. 7.** Полевые зависимости удельной намагниченности ВДП железа, полученные в этаноле в нулевом магнитном поле и при его наложении.

ментальных результатов. Во-первых, увеличение количества более ферромагнитной  $\alpha$ -фазы в порошках, а также уменьшение размера критического зародыша при наложении магнитного поля, по-видимому, можно объяснить отрицательным вкладом энергии взаимодействия магнитных моментов частиц и зародышей ферромагнитной  $\alpha$ -фазы в общую энергию системы, которая приводит к росту термодинамического стимула для формирования и роста этих зародышей.

Действительно, при включении магнитного поля напряженностью  $H$  частица, обладающая магнитным моментом  $M$ , приобретает энергию  $-MH\cos\varphi$  (где  $\varphi$  — угол между направлением магнитного

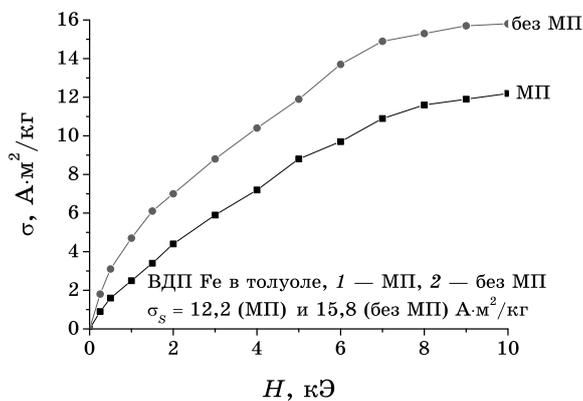


**Рис. 8.** Полевые зависимости удельной намагниченности ВДП железа, полученные в глицерине в нулевом магнитном поле и при его наложении.

момента частицы и приложенным магнитным полем), и теперь общий баланс свободной энергии  $\Delta F$  при образовании сферического зародыша ферромагнитной фазы радиусом  $r$  будет выглядеть следующим образом [7–8]:

$$\begin{aligned} \Delta F &= \\ &= -\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \gamma_s - MH \cos\phi = -\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 (\Delta F_v + I_s H \cos\phi) + 4\pi r^2 \gamma_s, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Delta F_v$  — изменение свободной энергии за счет образования сферического зародыша новой фазы в нулевом магнитном поле,  $\gamma_s$  —



**Рис. 9.** Полевые зависимости удельной намагниченности ВДП железа, полученные в толуоле в нулевом магнитном поле и при его наложении.

удельная поверхностная энергия, а  $I_s$  — намагниченность насыщения материала зародыша. Это приводит к тому, что в выражении для радиуса зародыша критических размеров  $r_c$  появляется дополнительный член:

$$r_s = \frac{2\gamma_s}{\Delta F_v + I_s H \cos\phi}, \quad (2)$$

который должен приводить к его уменьшению. Именно такая картина наблюдается в наших экспериментах. Действительно, результаты измерения размеров частиц самой мелкой фракции, приведенные в табл., свидетельствуют как раз об их уменьшении при включении магнитного поля.

Этой же причиной можно объяснить увеличение количества сильномагнитной  $\alpha$ -фазы при наложении магнитного поля. Можно показать, что дополнительный член, который возникает в формуле (1) за счет включения магнитного поля, будет также возникать в выражении для кинетики роста зародышей сильномагнитной фазы, увеличивающей, в конечном счете, ее общее количество в образце.

Следует, однако, отметить, что изменение фазового состава ВДП при наложении магнитного поля не в состоянии объяснить наблюдаемое изменение всех магнитных характеристик. Так, например, наложение магнитного поля в процессе получения ВДП железа в этаноле приводит к увеличению количества  $\alpha$ -фазы на 2%, а удельная намагниченность насыщения при этом увеличивается почти на 30% (табл. и рис. 7). Подобное несоответствие наблюдается и для ВДП, полученных в глицерине и толуоле. С другой стороны, наложение магнитного поля при получении ВДП в дистиллированной воде увеличивает количество  $\alpha$ -фазы в ВДП  $\cong$  на 1%, хотя это никак не сказывается на величине удельной намагниченности насыщения (рис. 6). Кроме этого, наложение магнитного поля при получении ВДП в толуоле приводит к обратному по сравнению с ВДП, полученными в этаноле и глицерине, эффекту — удельная намагниченность насыщения при наложении магнитного поля в этом случае не увеличивается, а уменьшается. Это уменьшение можно частично объяснить соответствующим ( $\cong$  на 2%) уменьшением количества сильномагнитной  $\alpha$ -фазы. Однако это уменьшение количества  $\alpha$ -фазы не объясняет полностью величину наблюдаемого эффекта ( $\cong$  25%, рис. 9), а кроме того не согласуется с приведенными выше рассуждениями.

В заключение следует отметить, что величины наблюдаемых эффектов могли быть, вероятно, более значительными при использовании внешних магнитных полей большей напряженности. И все же выполненные исследования показали, что применение внешнего магнитного поля можно использовать для уточнения механизмов формирования высокодисперсных частиц при ЭИД материалов, а

также в качестве дополнительного фактора для управления фазовым составом и дисперсностью получаемых порошков.

Все сказанное свидетельствует о том, что, по-видимому, существуют некоторые дополнительные неучтенные в настоящем исследовании факторы (размерный, суперпарамагнитный, магнитные свойства углеродных наноструктур), которые могут оказывать существенное влияние на фазово-структурное состояние и магнитные свойства ВДП. Выявлению и изучению возможных дополнительных факторов, оказывающих влияние на структуру и магнитные свойства ВДП при наложении внешнего магнитного поля, будут посвящены дальнейшие исследования.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос и др., *Успехи физики металлов*, 4, № 4: 235 (2003).
2. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko et al., *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Springer: 2007), p. 199.
3. С. С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
4. А. Е. Berkowitz and J. L. Walter, *J. Mater. Res.*, 2, No. 2: 277 (1987).
5. А. Г. Дубовой, В. П. Залуцкий, И. Ю. Игнатьева, А. Е. Перекос, *Металлофизика*, 86, № 4: 101 (1986).
6. Г. С. Монастырский, А. П. Шпак, Ю. М. Коваль, А. А. Щерба, *Металлофиз. новейшие технол.*, 25, № 6: 803 (2003).
7. К. В. Чуистов, *Старение металлических сплавов* (Киев: Академперіодика: 2003).
8. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).
9. Т. Л. Макарова, *Физика и техника полупроводников*, 38, № 6: 641 (2004).
10. R. V. Chen, C. P. Chang, J. S. Hwang et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 74, No. 5: 1404 (2005).
11. 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).