

Фазовые превращения в наночастицах, полученных электроискровой обработкой металлических гранул

Е. Г. Афтандилианц, К. Г. Лопатько,
Я. В. Зауличный*, М. В. Карпец*, А. А. Щерецкий**

Национальный университет биоресурсов и природопользования
Украины, Киев, e-mail: aftyev@hotmail.com

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: zaulychnyy@ukr.net

**Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

Приведены результаты исследования фазовых превращений в наночастицах, полученных электроискровой обработкой медных и железных гранул в воде и органической жидкости. Установлены закономерности изменения равновесных температур фазовых превращений в наночастицах в зависимости от формы, чистоты поверхности и соотношения свободных энергий исходных и образующихся нанообъектов. Приведены диаграммы состояния двойных сплавов I, II, III и IV рода в наноразмерном и массивном состояниях. Экспериментально определены термодинамические параметры фазовых превращений при нагреве наночастиц, содержащих медь ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) и железо ($\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow g\text{-Fe}$, растворение C в $g\text{-Fe}$, плавление аустенита), и охлаждения массивного материала, полученного в результате расплавления железосодержащих наночастиц (затвердевание аустенита, выделение углерода из аустенита и $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -превращение). Установлены теплоты превращений $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow g\text{-Fe}$, растворения C в $g\text{-Fe}$ и плавления аустенита при нагреве наночастиц и теплоты затвердевания аустенита и $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -превращения при охлаждении массивного материала, полученного в результате расплавления железосодержащих наночастиц.

Ключевые слова: электроискровая обработка, наночастица, железо, медь, фаза, превращение, температура, скорость.

Введение

Известно [1], что закономерности фазовых превращений в металлических материалах определяются в основном двумя интегральными факторами — изменением свободной энергии системы, определяющим последовательность структурных состояний, и кинетикой процесса.

Свободная энергия металлических материалов $\Delta G_{\text{мм}}$ включает в основном свободную энергию объема ΔG_{v} , поверхности $\Delta G_{\text{п}}$, дефектов строения (вакансии, дислокации и дефекты упаковки), деформаций и напряжений $\Delta G_{\text{д}}$, изменения химического состава и растворения примесных элементов, электрического заряда $\Delta G_{\text{лп}}$ и магнитного поля $\Delta G_{\text{эм}}$:

$$\Delta G_{\text{мм}} = \Delta G_{\text{v}} + \Delta G_{\text{п}} + \Delta G_{\text{д}} + \Delta G_{\text{лп}} + \Delta G_{\text{эм}}. \quad (1)$$

При переходе металлического материала из массивного в наноразмерное состояние вклад составляющих свободной энергии нанообъектов, например поверхности и дефектов строения, существенно возрастает.

© Е. Г. Афтандилианц, К. Г. Лопатько, Я. В. Зауличный, М. В. Карпец,
А. А. Щерецкий, 2014

Кинетика процесса фазовых превращений определяется скоростью зарождения центров новых фаз и их роста, которые, соответственно, обратно пропорциональны энергии активации и прямо пропорциональны коэффициентам диффузии компонентов, а скорость роста также обратно пропорциональна размеру образующейся фазы.

Анализ диффузионных процессов показал, что при переходе металлического материала из массивного в наноразмерное состояние создаются предпосылки как для ускорения, так и замедления скорости диффузии. Формирование нанобъектов с дисперсной структурой, развитыми границами, повышенным уровнем дефектов кристаллического строения и напряжений сопровождается уменьшением энергии активации и увеличением значений коэффициентов диффузии, что создает предпосылки для увеличения скорости зарождения центров новых фаз и их роста.

В случае образования нанобъектов с крупными зёрнами, слабо развитыми границами, незначительным количеством дефектов и низким уровнем напряжений, например при их формировании в равновесных условиях, наблюдается обратная зависимость. Необходимо также учитывать отношение поверхностной энергии к размеру нанобъекта, поскольку при уменьшении его размеров диффузионные процессы ускоряются, однако величина поверхностной энергии при этом понижается, что оказывает противоположное влияние.

В зависимости от соотношения изложенных факторов, которые определяются в основном химическим составом, способом получения, размером и формой нанобъектов, возможно как увеличение, так и уменьшение скорости зарождения и роста новых фаз. Неоднозначное влияние многочисленных факторов на условия образования и кинетику реализации фазовых превращений в нанобъектах предопределило исследование закономерностей изменения температур и кинетики фазовых превращений в наночастицах относительно массивного состояния металлических материалов.

Объекты и методика исследования

Объектом исследования были закономерности изменения равновесных условий фазовых превращений при переходе из массивного в наноразмерное состояние, а также кинетика фазовых превращений наночастиц, полученных в процессе электроискровой обработки гранул железа и меди в жидкостях по методикам, изложенным в работах [2—4]. В качестве рабочих жидкостей использовали воду и органический раствор.

При реализации процесса в воде формировались наночастицы Cu , CuO , $\alpha\text{-Fe}$, FeO , Fe_3O_4 , а в случае органической жидкости — $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}$. Фазовый состав, средняя длина l_c , ширина B_c и коэффициент формы l_c/B_c наночастиц до нагрева и массивных материалов, которые образовывались в процессе плавления наночастиц при нагреве и затвердевания при охлаждении, приведены в табл. 1.

Химический состав поверхности наночастиц изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЕС-2401. Глубина анализа поверхности — ≤ 10 атомных слоев.

Выделение частиц из полученных коллоидных растворов осуществляли путем сушки капель растворов на пластинах кристаллического кварца и угольных репликах. Размер, форму и химический состав частиц

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав, средняя длина $l_{ч}$, ширина $B_{ч}$ и коэффициент формы $l_{ч}/B_{ч}$ наночастиц, полученных в воде и органической жидкости, до нагрева и массивных материалов после расплавления наночастиц при нагреве и охлаждения

Исходный материал	Рабочая жидкость	Состояние	Фазовый состав, % (мас.)	$l_{ч}$	$B_{ч}$	$l_{ч}/B_{ч}$
				нм		
Медь	Вода	До нагрева	Cu — 0,35	270	170	1,59
			CuO — 99,65			
		Диссоциация в интервале 751—959 °С	—	—	—	—
Железо	Вода	До нагрева	α -Fe — 15,4	340	270	1,26
			FeO — 7,2			
			Fe ₃ O ₄ — 77,4			
		После нагрева до 1200 °С и охлаждения	α -Fe — 7,34	—	—	—
			FeO — 92,66			
	Органическая жидкость	До нагрева*	α -Fe — 45,5	60	50	1,2
γ -Fe — 54,5						
После нагрева до 1300 °С и охлаждения			α -Fe — 98,5			
		Графит — 1,5	—	—	—	

*На поверхности наночастиц присутствует графит.

определяли на сканирующих электронных микроскопах Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и Hitachi SU8000.

Закономерности фазовых превращений исследовали на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter методом синхронного термического анализа, одновременно измеряли тепловые эффекты фазовых превращений (ДСК) и изменение массы (ТГ) наночастиц в процессе нагрева и охлаждения в аргоне со скоростью 20 °С/мин. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,25\%$, энтальпии — $\pm 3\%$, массы — ± 2 мкг.

Результаты исследования и их обсуждение

Свободная энергия одного моля вещества определяется следующей формулой:

$$\Delta G = V_m \Delta p - S \Delta T, \quad (2)$$

где V_m — мольный объем; Δp , ΔT — изменения давления и температуры соответственно; S — энтропия.

При постоянной температуре

$$\Delta G = V_m \Delta p = \sigma V_m (ds/dV), \quad (3)$$

где ds/dV — отношение изменения площади ds и объема dV материала при изменении давления Δp ; σ — удельная поверхностная энергия на границе с окружающей средой, которая в случае кристаллического состояния определяется как среднее значение по всем i -м граням, ограничивающим кристалл, то есть $\sigma = (\sum \sigma_i S_i) / (\sum S_i)$.

Диспергирование материала приводит к увеличению свободной энергии, которое при постоянном давлении определяется величиной энтропии и изменением температуры:

$$\Delta G_d = -S\Delta T, \quad (4)$$

При фазовом переходе изменение энтропии оценивается следующей формулой:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T, \quad (5)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — энтальпия (теплота) фазового перехода.

С учетом формул (3) и (4) можно записать

$$-S\Delta T = -H_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta T/T = (\sigma \cdot V_m)(ds/dV), \quad (6)$$

а разность температур фазовых превращений дисперсного (T_r) и массивного (T) материалов $\Delta T = T_r - T$ представить в следующем виде:

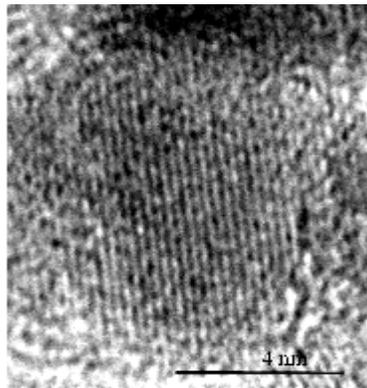
$$-\frac{\Delta T}{T} = \frac{T - T_r}{T} = \frac{\sigma V_m}{H_{\text{ф.п.}}} \cdot \frac{ds}{dV}. \quad (7)$$

Для поверхностей величина $ds/dV = 1/r_{\text{кр}}$, где $r_{\text{кр}}$ — радиус кривизны поверхности. Поэтому уравнение (7) можно записать в следующем виде:

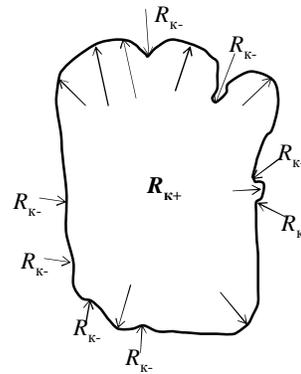
$$\Delta T = -\sigma V_m T / (H_{\text{ф.п.}} r_{\text{кр}}) \quad \text{или} \quad T_r = T - \sigma V_m T / (H_{\text{ф.п.}} r_{\text{кр}}). \quad (8)$$

Анализ формулы (8) показал, что при положительном радиусе кривизны температура равновесного фазового превращения дисперсного материала относительно массивного будет уменьшаться, а при отрицательном — увеличиваться. Учитывая, что радиус кривизны поверхности может изменяться в пределах даже одной наночастицы (рис. 1), реализация фазовых превращений на разных ее участках может происходить при различных относительно массивного материала температурах.

В зависимости от соотношения величин свободных энергий исходной и образующейся нанофаз возможно понижение, повышение и отсутствие изменения температур фазовых равновесий нанообъектов относительно идентичных массивных материалов (рис. 2). Величина свободной энергии, образующейся в процессе фазового превращения нанофазы, определяется ее формой, размером, поверхностной энергией и дефектностью строения.



a



б

Рис. 1. Изображение наночастицы α -Fe (*a*) и схема границы ее поверхности (*б*), на которой показаны участки с положительной ($R_{\text{к+}}$) и отрицательной ($R_{\text{к-}}$) кривизной поверхности.

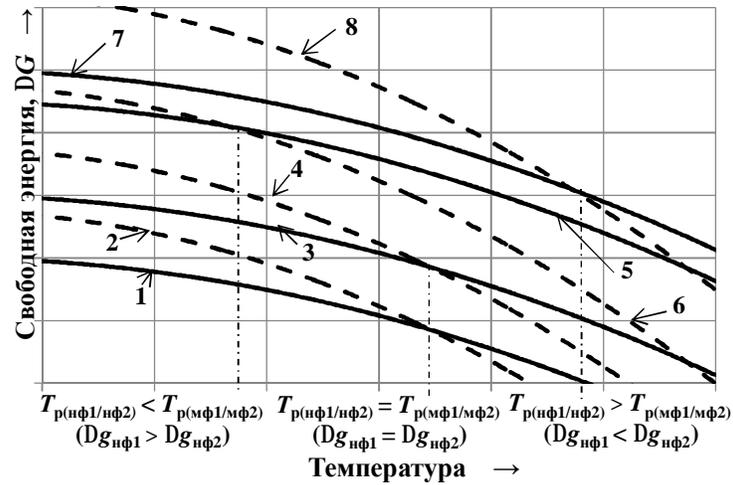


Рис. 2. Влияние изменения свободной энергии ΔG исходной (—) и образующейся (----) фаз на температуру фазовых превращений в равновесных условиях: 1, 2 — массивный материал; 3—8 наноразмерный материал.

Анализ графиков, приведенных на рис. 2, показывает, что в массивном материале равновесие фаз **мф1** (линия 1) и **мф2** (линия 2) наблюдается при равенстве их свободных энергий ($\Delta G_{\text{мф1}} = \Delta G_{\text{мф2}}$) и характеризуется температурой равновесия ($T_{\text{р(мф1/мф2)}}$).

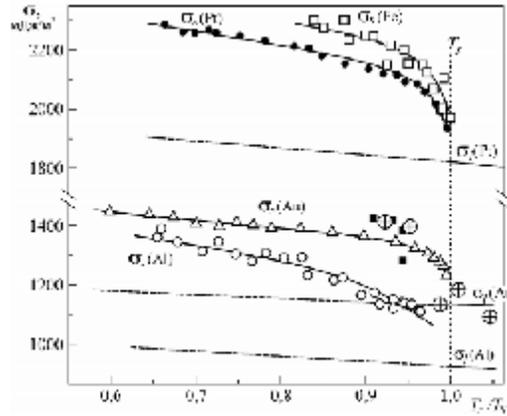
В случае, когда при переходе из массивного ($\Delta G_{\text{мф1}}$) в наноразмерное ($\Delta G_{\text{нф1}}^{\circ} = \Delta G_{\text{мф1}} + \Delta g_{\text{нф1}}$) состояние (линия 3) увеличение свободной энергии исходной нанофазы $\Delta g_{\text{нф1}}$ полностью наследуется (линия 4) образующейся в результате фазового превращения нанофазой ($\Delta G_{\text{нф2}}^{\circ} = \Delta G_{\text{мф2}} + \Delta g_{\text{нф2}}$), то есть $\Delta g_{\text{нф1}} = \Delta g_{\text{нф2}}$, наблюдается равенство температур фазового равновесия массивного материала и нанообъектов из того же материала: $T_{\text{р(мф1/мф2)}} = T_{\text{р(нф1/нф2)}}$ (рис. 2).

Если при переходе массивного материала в наноразмерное состояние увеличение свободной энергии исходной нанофазы $\Delta g_{\text{нф1}}$ больше (линия 5), чем образующейся в результате фазового превращения нанофазы ($\Delta G_{\text{нф2}}^{\circ} = \Delta G_{\text{мф2}} + \Delta g_{\text{нф2}}$) (линия 6), то есть $\Delta g_{\text{нф1}} > \Delta g_{\text{нф2}}$, то температура фазового равновесия нанообъектов по сравнению с массивными материалами закономерно понижается — $T_{\text{р(нф1/нф2)}} < T_{\text{р(мф1/мф2)}}$ при уменьшении размеров наночастиц (рис. 2).

Такая закономерность реализуется в известном понижении температуры плавления металлических материалов при переходе из массивного в наноразмерное состояние, которое обусловлено тем, что поверхностная энергия жидкой металлической фазы $\sigma_{\text{л}}$ на 10—20% меньше таковой кристаллической фазы $\sigma_{\text{с}}$. На рис. 3 приведены значения поверхностной энергии наноразмерных частиц железа, платины, золота и алюминия в твердом состоянии и их расплавов. Аналогичные соотношения наблюдаются и для других металлических нанообъектов, например олова, индия, свинца и висмута.

Экспериментальное понижение температуры плавления глобулярных наночастиц относительно массивных металлов наблюдалось в Sn, Pb, Au,

Рис. 3. Зависимость поверхностной энергии жидкой металлической и кристаллической фаз (σ_s , σ_l) наночастиц железа, платины, золота и алюминия от температуры [5]: T_r и T_s — текущая температура наночастиц и температура солидуса массивного материала.



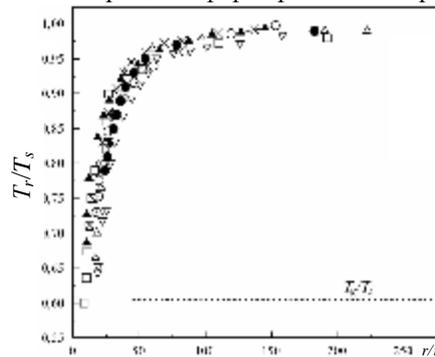
Cu, Ni, Ti, In, Ag, Bi, Ga [6—9]. Обобщенная диаграмма влияния размера металлических наночастиц на температуры плавления и кристаллизации приведена на рис. 4.

В случае, когда увеличение свободной энергии, образующейся в результате фазового превращения нанофазы ($\Delta g_{\text{нф}2}$) (линия 8), больше, чем исходной ($\Delta g_{\text{нф}1}$) (линия 7), то есть $\Delta g_{\text{нф}2} > \Delta g_{\text{нф}1}$, то создаются термодинамические предпосылки для повышения температуры фазового равновесия наноразмерных фаз относительно массивного материала (рис. 2) при уменьшении их размеров. Такое явление наблюдается в процессе нагрева аморфных нанообъектов и их превращения в кристаллический наноматериал (рис. 5). Анализ данных, приведенных на рис. 5, показал, что с уменьшением размеров нанообъектов температура их фазового превращения увеличивается. Например, уменьшение толщины пленок висмута от 70 до 2 нм приводит к повышению температуры превращения аморфной фазы в кристаллическую с 10 до 150 К, то есть в 7—15 раз (рис. 5, а). Аналогичные закономерности наблюдаются при уменьшении размеров пленок галлия и соединения GeTe (рис. 5, б, в).

Увеличение температуры перехода нанопленок висмута, галлия и соединения GeTe из аморфной в кристаллическую фазу при уменьшении их толщины обусловлено тем, что поверхностная энергия кристаллической фазы больше аморфной. Например, поверхностная энергия кристаллических нанопленок GeTe при температуре 400 К на 4, а при 470 К на 74 мДж/м² больше, чем аморфных фаз.

Необходимо отметить, что приведенные закономерности характерны для нанообъектов с чистой поверхностью. В процессе формирования и хранения наноматериалов на их поверхности возможна адсорбция

Рис. 4. Обобщенная диаграмма влияния размера r на температуры плавления T_r и кристаллизации T_g металлических наночастиц [5]: T_s — температура плавления массивного металла; r и r_a — радиус наночастицы и атома соответственно; \blacktriangle — Pt; Υ — Al; \square — Au; Δ — Pb; \bullet — Sn; \circ — In; \times — Bi.



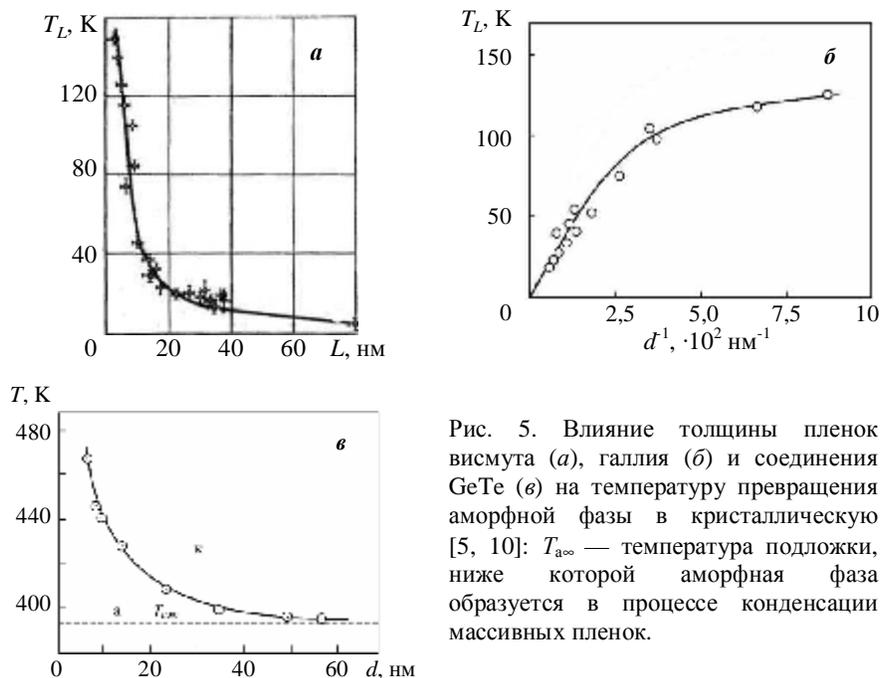


Рис. 5. Влияние толщины пленок висмута (а), галлия (б) и соединения GeTe (в) на температуру превращения аморфной фазы в кристаллическую [5, 10]: $T_{с\infty}$ — температура подложки, ниже которой аморфная фаза образуется в процессе конденсации массивных пленок.

компонентов окружающей среды и (или) образование вторичных фаз. Например, в случае кислородсодержащей окружающей среды толщина оксидной пленки на поверхности наночастиц никеля и меди может составлять 4—20% от их диаметра (или 4 и 14 оксидных монослоев соответственно). При этом возможно изменение соотношения поверхностной энергии исходных и образующихся при фазовом превращении нанофаз и, как следствие, приведенных ранее закономерностей.

Например, образование оксидов алюминия и свинца на поверхности, соответственно, алюминиевых и свинцовых наночастиц сопровождается увеличением поверхностной энергии системы в жидком состоянии в 1,3—1,4 раза по сравнению с твердыми металлами, что приводит к повышению температуры плавления наночастиц при уменьшении их размеров (рис. 6, а). В случае чистой поверхности диспергирование наночастиц алюминия и свинца приводит к уменьшению температуры их плавления (рис. 6, б).

Влияние соединений, которые образуются на поверхности наночастиц, возможно обусловлено тем, что при их формировании уменьшаются поверхностные колебания атомов. Методом дифракции медленных электронов установлено, что формирование на поверхности кремния силицидов уменьшает смещение поверхностных атомов в 1,5—1,6 раза по сравнению с чистой поверхностью. Существенное снижение смещения атомов наблюдается также при образовании на поверхности нанообъектов боридов и интерметаллидов.

Особенности фазовых превращений в легированных металлических нанообъектах объясняются изменением растворимости компонентов и условий формирования эвтектики и перитектики при переходе из массивного в наноразмерное состояние. Известно, что влияние вида и содержания легирующих элементов на температуры фазовых превращений

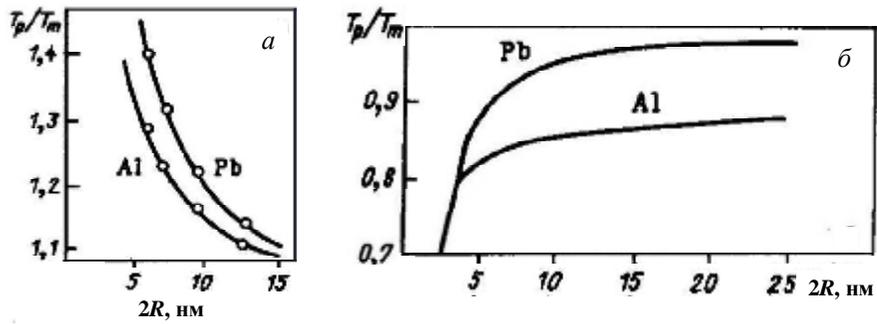


Рис. 6. Зависимость относительной температуры плавления наночастиц Al и Pb от их размера и состояния поверхности [11]: *a* — поверхность наночастиц покрыта оксидами; *б* — чистая поверхность наночастиц; T_p и T_m — температуры плавления наночастиц и массивных металлов.

бинарных массивных сплавов описывается диаграммами состояния I, II, III и IV рода, которые характеризуют следующие условия образования сплавов:

I рода — компоненты сплавов неограниченно растворяются в жидком состоянии, практически не растворяются в твердом и образуют эвтектику из чистых металлов (например, Pb—Sb, Sn—Zn и др.);

II рода — компоненты сплавов неограниченно растворяются в жидком и твердом состояниях и при затвердевании образуют кристаллические твердые растворы (например, Cu—Ni, Bi—Sb и др.);

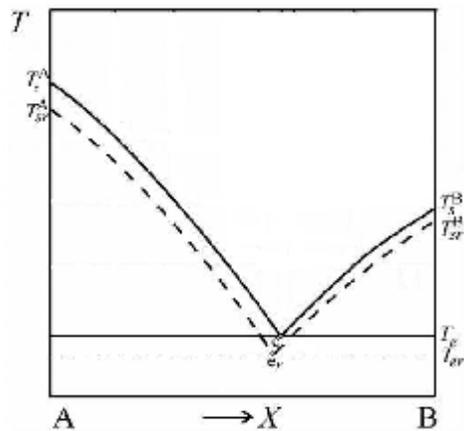
III рода — компоненты сплавов образуют кристаллические твердые растворы с ограниченной растворимостью компонентов и эвтектику из твердых растворов (например, Al—Si, Al—Cu, Sn—Bi; Pb—Bi и др.);

IV рода — компоненты сплавов образуют химические соединения (например, Zr—C, Mg—Ca и др.).

Переход бинарных металлических систем, образующих диаграммы состояния I рода, из массивного в наноразмерное состояние сопровождается понижением температур плавления и смещением точки образования эвтектики (рис. 7).

Диаграммы II рода не изменяют вид при переходе сплавов из массивного в наноразмерное состояние, однако при этом наблюдается понижение температуры затвердевания. Например, уменьшение толщины пленок сплава

Рис. 7. Схема фазовой диаграммы I рода сплава АВ с образованием простой эвтектики в массивном (—) и наноразмерном (- - -) состояниях [5]: T_s^A и T_{sr}^A , T_s^B и T_{sr}^B , T_e и T_{er} — температуры плавления компонентов А, В и образования эвтектики (А + В) соответственно; e , e_r — условия образования эвтектики в массивном и наноразмерном состояниях.



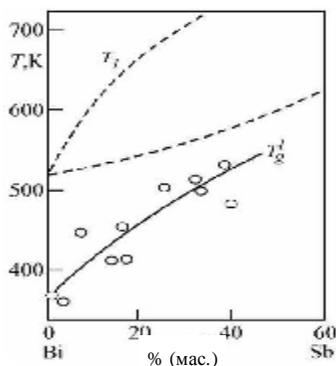


Рис. 8. Диаграммы состояния II рода массивных пленок (---) и толщиной 40—60 нм (—) сплавов Bi—Sb [5]: T_l и T_g — соответственно температура ликвидуса массивного сплава и нанопленки, полученной конденсацией на углеродной подложке.

Bi—Sb до 40—60 нм сопровождается понижением температуры ликвидуса на 45—50% по сравнению с массивным сплавом (рис. 8).

Условия фазовых превращений в массивных и наноразмерных бинарных металлических системах, которые описываются диаграммами состояния III рода, приведены на рис. 9. При уменьшении размеров нанообъектов температуры ликвидуса, солидуса и образования эвтектики понижаются при одновременном увеличении взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. По сравнению с массивными сплавами Al—Cu температура образования эвтектики в пленках толщиной 25 нм уменьшается на 28 К, а предельная растворимость меди в алюминии повышается с 5,7 до 18% (мас.). При этом точка образования эвтектики (E) смещается в область меньших концентраций Cu (рис. 9, *a*).

Массивные сплавы системы Sn—Bi представляют систему эвтектического типа без промежуточных фаз. Эвтектика $Ж \leftrightarrow (Bi) + (Sn)$ кристаллизуется при содержании Sn 43% (ат.) (57% (мас.)) и температуре 139 °C. Максимальная растворимость Bi в Sn достигает 20, а Sn в Bi — 1,5% (мас.) при 139 °C (рис. 9, *б*).

Диспергирование сплава Sn—Bi до 100—1000 нм практически не изменяет положение критических точек на диаграмме состояния, однако растворимость Bi в Sn увеличивается с 1,5 до 2,3% (мас.), то есть на 53%. При размерах наночастиц сплава Sn—Bi порядка 9 нм наблюдается понижение температуры ликвидуса на 14—15 К, солидуса — на 8—13 К, а образование эвтектики происходит при 58,2% (мас.) Bi и 41,8% (мас.) Sn (рис. 9, *б*).

В процессе перехода от массивного до наноразмерного состояния возможно изменение не только положения критических точек, но и вида диаграммы состояния III рода. Например, в массивном сплаве Bi—Pb образование перитектической β -фазы ($\beta = Ж + Pb$) происходит при содер-

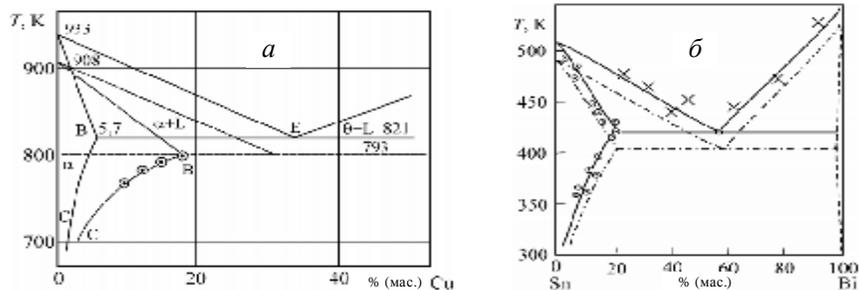
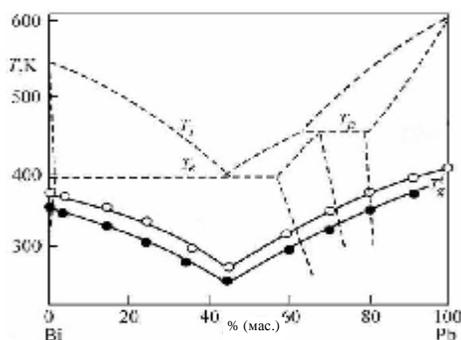


Рис. 9. Диаграммы состояния III рода массивных (—) и наноразмерных (---) пленок толщиной 25 (*a*) и 9 нм (*б*) сплавов Al—Cu (*a*) и Sn—Bi (*б*) [5].

Рис. 10. Диаграммы состояния массивных пленок (---) и толщиной 40—60 нм (—) сплавов Вi—Pb [5]: T_l , T_p , T_e — температуры ликвидуса, образования перитектики и эвтектики массивного сплава соответственно; T_g^1 — температура ликвидуса нанопленки, конденсированной на углеродной подложке (o) и Al_2O_3 (●).



жании висмута 22—37% (мас.) и температуре 184 °С, а образование эвтектики — при 57% (мас.) висмута и 125 °С (рис. 10).

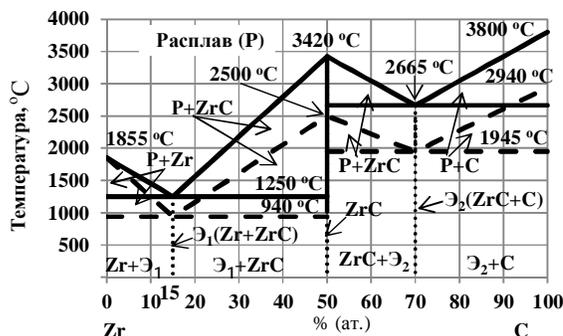
Переход сплава Вi—Pb из массивного в наноразмерное состояние сопровождается изменением вида диаграммы состояния от перитектическо-эвтектической до эвтектической I рода и понижением температур фазовых превращений. Например, в пленках толщиной 40—60 нм по сравнению с массивными материалами температура ликвидуса сплава Вi—Pb понижается на 186—230 К, а температура затвердевания эвтектики — на 128—149 К.

В случае, когда компоненты сплавов образуют химические соединения, а условия фазовых превращений описываются диаграммами состояния IV рода, переход из массивного в наноразмерное состояние сопровождается понижением температур формирования химических соединений и эвтектики. Например, с уменьшением в сплаве Zr—C среднего размера частиц углерода до 20 нм формируется соединение ZrC при температуре на 920 °С, эвтектика $\mathcal{E}_1(\text{Zr} + \text{ZrC})$ в области Zr—ZrC — на 310 °С, а эвтектика $\mathcal{E}_2(\text{ZrC} + \text{C})$ в области ZrC—C — на 720 °С ниже, чем в массивных материалах (рис. 11).

Установленные закономерности изменения равновесных условий фазовых превращений в металлах и сплавах при переходе из массивного в наноразмерное состояние позволяют прогнозировать последовательность структурных состояний нанобъектов. Однако при анализе фазовых превращений в неравновесных условиях необходима информация о кинетике процесса.

Термодинамический анализ продуктов электроискровой обработки металлов в жидкости показал, что процесс сопровождается разложением рабочей среды, в случае воды — с образованием окислителей (O , O_2 , H_2O , OH) и восстановителей (H_2 , H), в органической жидкости — также образуются C , H_2 и H_2O и другие соединения.

Рис. 11. Диаграмма состояния IV рода массивного (—) и нанодисперсного по углероду (---) сплава Zr—C [11]. Средний размер наночастиц углерода — 20 нм.



В зависимости от параметров процесса получения наночастиц наблюдалось как окисление, так и восстановление продуктов электроискровой эрозии. Результаты исследования поверхности наночастиц методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в зависимости от условий получения на поверхности могут адсорбироваться кислород, водород, углерод или содержащие их соединения. В зависимости от фазового состава и температурно-временных параметров нагрева наночастиц возможна совместная или отдельная реализация процессов десорбции с поверхности адсорбированных элементов и фаз, окисления и восстановления твердых наночастиц.

Анализ кинетики фазовых превращений наночастиц оксидов меди, полученных электроискровой обработкой медных гранул в воде, показал, что в процессе нагрева в интервале температур 115—225 °С наночастицы CuO частично восстанавливаются до Cu₂O с образованием водорода и кислорода. При температуре выше 225 °С происходит взаимодействие оставшейся части CuO с водородом и образование наночастиц Cu₂O и водяного пара, которое заканчивается при 348 °С. В интервале температур 751—959 °С наблюдается разложение CuO на Cu₂O и кислород (рис. 12).

Термокинетические параметры фазовых превращений наночастиц оксидов CuO приведены в табл. 2. Анализ таблицы показал, что в наночастицах CuO окисление (реакция 1) и диссоциация (реакция 3) начинаются при температурах, соответственно, в 7 и 1,3 раз ниже, чем в массивных материалах, а температурный интервал восстановления (реакция 2) сокращается в 9,8 раза.

Кинетика фазовых превращений железосодержащих наночастиц, полученных электроискровой обработкой железных гранул в воде, показана на рис. 13. В интервале 409—478 °С происходит окисление ≈50% α-Fe водяным паром до оксида FeO и образование водорода, а в интервале 570—721 °С — восстановление оксида Fe₃O₄ водородом до FeO. Максимальное развитие реакций наблюдается, соответственно, при 449 и 627 °С и времени, которое составляет 59 и 37% от общего времени фазовых превращений (рис. 13).

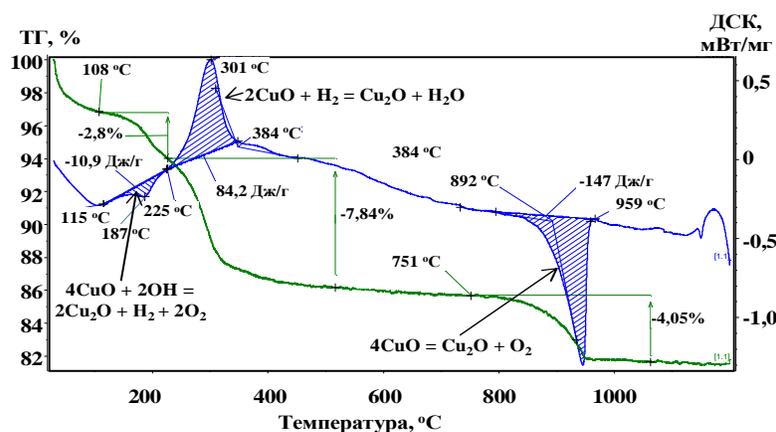
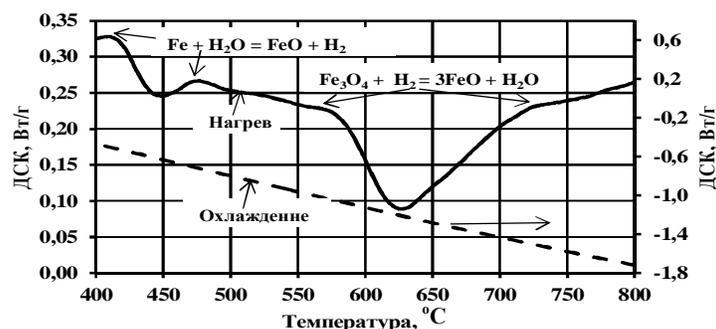


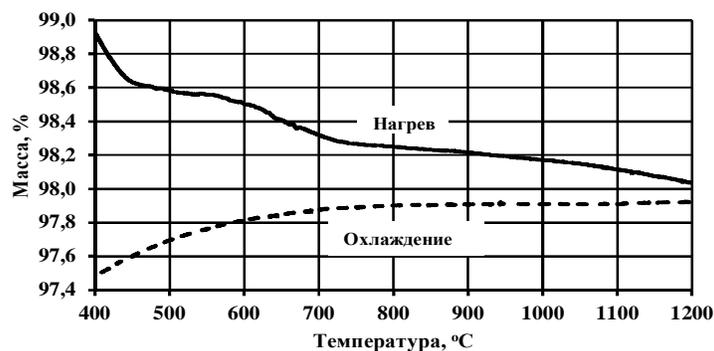
Рис. 12. Кинетика фазовых превращений наночастиц оксидов меди, полученных электроискровой обработкой медных гранул в воде: ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; ТГ — термогравиметрия. Скорость нагрева и охлаждения в аргоне — 20 °С/мин.

Т а б л и ц а 2. Термокинетические параметры фазовых превращений наночастиц оксида CuO

Вид превращения	Реакция	Время, мин	Температурный интервал, °С		Скорость превращения CuO, мг/мин
			Нано-частицы	Массивный материал	
Окисление	$4\text{CuO} + 2\text{OH} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 + 2\text{O}_2$	5,5	115—225	Выше 806	0,562
Восстановление	$2\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6,15	225—348	0—1200	1,330
Диссоциация	$4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	10,4	751—959	1004—1100	0,457



a



б

Рис. 13. Кинетика фазовых превращений железосодержащих наночастиц, полученных электроискровой обработкой железных гранул в воде: *a* — дифференциальная сканирующая калориметрия; *б* — термогравиметрия. Скорость нагрева и охлаждения в аргоне — 20 °С/мин.

Реакция окисления железа водяным паром до оксида FeO заканчивается, а восстановление оксида Fe₃O₄ водородом до FeO начинается при температурах, соответственно, на 186 и 108 °С меньше, чем в равновесных условиях (664 и 678 °С соответственно). Средняя скорость окисления железа водяным паром до FeO составляет 14,5 нм/мин, что в

1,8—2,6 раза выше, чем массивного железа в соответствующем интервале температур. Средняя скорость превращения наночастиц Fe_3O_4 в FeO составляет 3,11 мг/мин. В процессе охлаждения после нагрева оксид FeO сохраняется и фазовые превращения не наблюдаются (рис. 13).

Закономерности фазовых превращений наночастиц α - и γ -железа, полученных в органической жидкости, при нагреве и массивного материала, полученного в результате расплавления наночастиц и затвердевания расплава, при охлаждении показаны на рис. 14, 15. Анализ экспериментальных данных позволяет следующим образом интерпретировать процесс фазовых превращений в железосодержащих наночастицах, полученных электроискровой обработкой гранул железа в органической жидкости и содержащих 45,5% (мас.) α -Fe и 54,5% (мас.) γ -Fe.

В процессе нагрева наночастиц (рис. 16, а) до 1300 °С наблюдается превращение γ -Fe в α -Fe, окисление железа водой до оксида Fe_3O_4 с последующим восстановлением его углеродом до железа, превращение α -Fe в γ -Fe, растворение графита в γ -Fe и плавление аустенита. При охлаждении расплав затвердевает, образуется аустенит, из него выделяется графит, имеет место превращение γ -Fe в α -Fe и образуется массивный материал (рис. 16, б).

Анализ результатов выполненных исследований показал, что в процессе нагрева наночастиц температура начала превращения α -Fe в γ -Fe снижается на 4% по сравнению с равновесным значением, при этом интервал этого превращения в наночастицах составляет 90 °С.

Растворение наночастиц графита в γ -Fe происходит при температуре на 7% выше, а заканчивается — на 14% ниже, чем в равновесных условиях. При этом температурный интервал растворения сокращается в 13 раз.

Плавление наночастиц начинается и заканчивается при температурах, соответственно, на 9 и 18% ниже равновесных, а интервал плавления сокращается в 5 раз.

Затвердевание расплава при охлаждении от 1300 °С начинается с образованием аустенита и выделением из него графита при температуре на 21% ниже равновесной, а заканчивается при температуре на 26% выше. Температурный интервал затвердевания при этом сокращается в 3,6 раза.

Температуры начала и окончания превращения γ -Fe в α -Fe понижаются относительно равновесной на 6 и 13% соответственно.

Особенности фазовых превращений наночастиц заключаются не только в изменении температурно-кинетических параметров, но и теплот фазовых превращений (рис. 17). Результаты экспериментов показали, что при нагреве наночастиц теплоты превращения γ -Fe в α -Fe, α -Fe в γ -Fe и плавления аустенита, соответственно, в 1,6; 2,1 и 18 раз меньше равновесных значений для массивных материалов (рис. 17, а, в). В случае охлаждения массивного материала, полученного в результате расплавления наночастиц, теплота затвердевания уменьшается в 8,6 раза, а превращения γ -Fe в α -Fe — в 3,2 раза по сравнению с традиционными массивными железоуглеродистыми материалами в равновесных условиях (рис. 17, б, в).

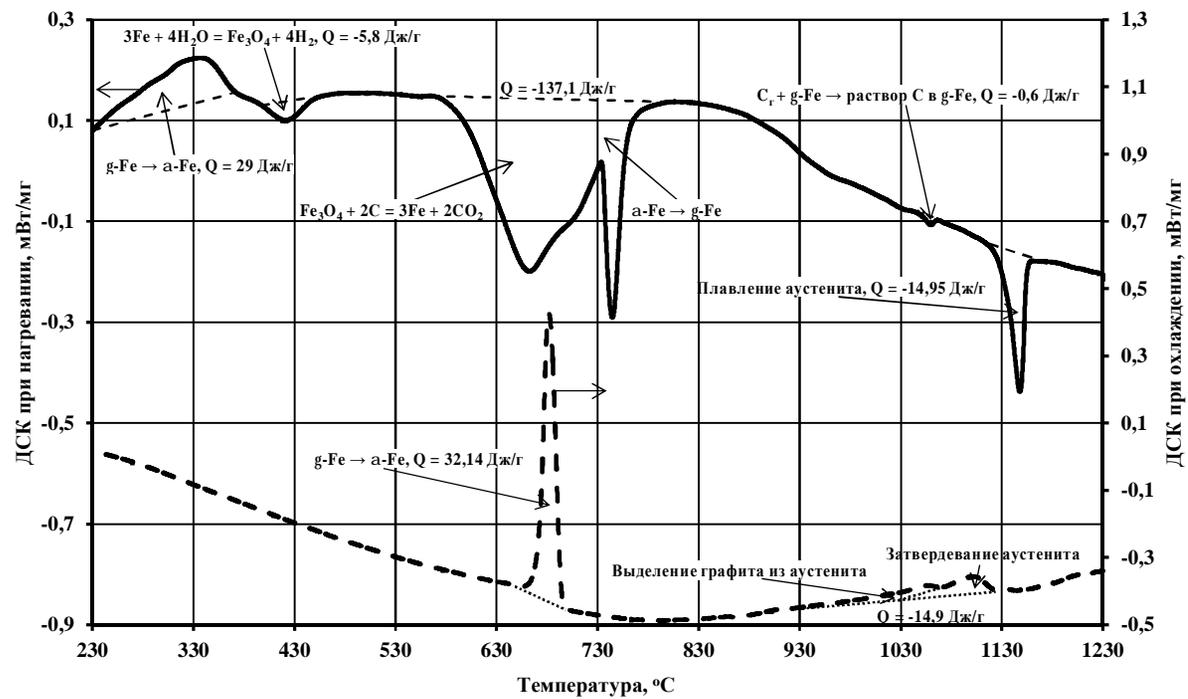


Рис. 14. Кинетика фазовых превращений наночастиц порошка, содержащего 45,5% (мас.) α -Fe и 54,5% (мас.) γ -Fe, в процессе нагрева (—) и массивного материала при охлаждении (- -). Скорость нагрева и охлаждения — $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

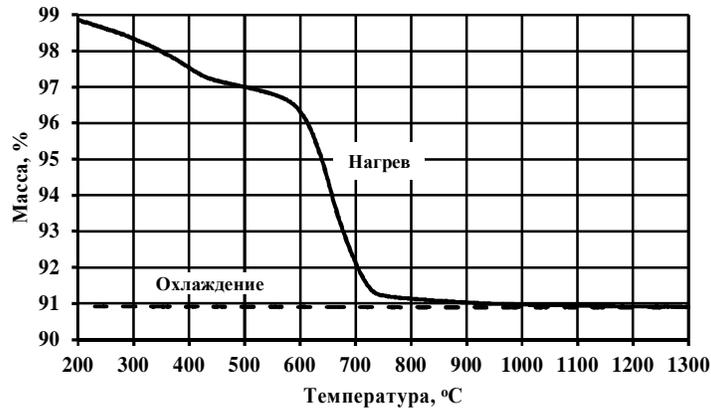


Рис. 15. Изменение массы порошка, содержащего наночастицы α -Fe (45,5% (мас.)) и γ -Fe (54,5% (мас.)), в процессе нагрева и массивного материала при охлаждении. Нагрев и охлаждение в аргоне со скоростью 20 °С/мин.

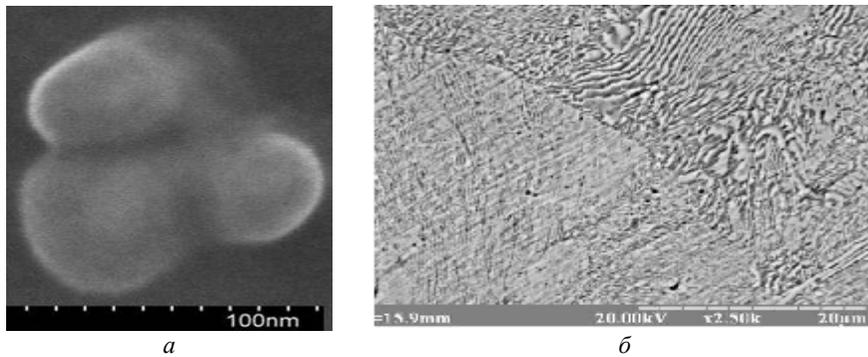


Рис. 16. Наночастицы железа, частично покрытые графитом, до нагрева (а) и структура графитизированной стали (б), полученной в результате охлаждения расплава от 1300 °С.

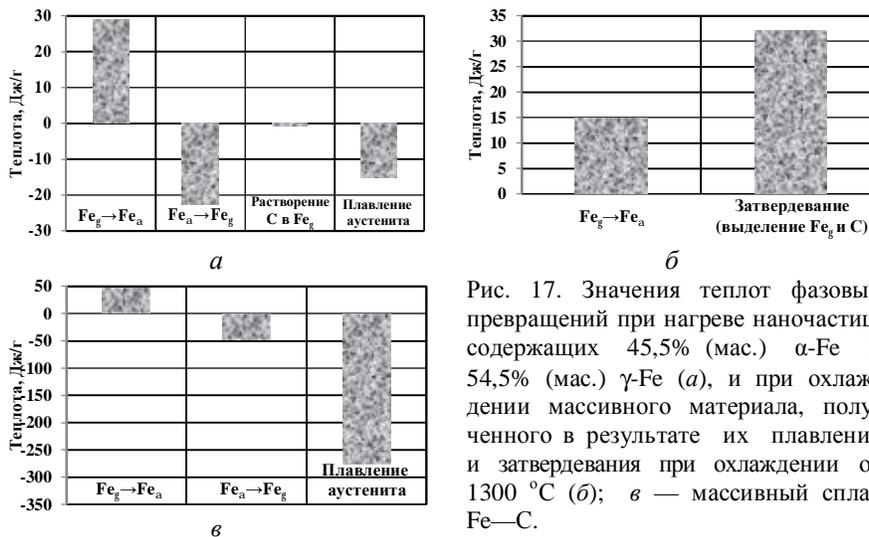


Рис. 17. Значения теплот фазовых превращений при нагреве наночастиц, содержащих 45,5% (мас.) α -Fe и 54,5% (мас.) γ -Fe (а), и при охлаждении массивного материала, полученного в результате их плавления и затвердевания при охлаждении от 1300 °С (б); в — массивный сплав Fe—C.

Выводы

Температура фазовых превращений нанобъектов в равновесных условиях зависит от их формы, чистоты поверхности и соотношения величины свободных энергий исходной и образующейся фаз.

Когда увеличение свободной энергии исходной нанофазы, которое происходит при переходе материала из массивного в наноразмерное состояние, полностью наследуется образующейся в процессе фазового превращения нанофазой, наблюдается равенство температур фазового равновесия массивного и наноразмерного материалов. Если в процессе образования новой нанофазы наследуется часть исходной свободной энергии, то температура фазового равновесия нанобъектов по сравнению с массивными материалами понижается. При этом с уменьшением размеров наночастиц эффективность понижения температуры повышается. Когда увеличение свободной энергии нанофазы, образующейся в результате фазового превращения, больше исходной, температура фазового равновесия наноразмерных фаз по сравнению с массивным материалом увеличивается. При этом уменьшение размеров нанобъектов сопровождается возрастанием температуры.

Анализ результатов экспериментов показал, что в наночастицах, полученных электроискровой обработкой медных и железных гранул в воде и органической жидкости, температуры фазовых превращений понижаются по сравнению с массивным материалом.

В железосодержащих наночастицах окисление железа водяным паром до оксида FeO заканчивается, а восстановление оксида Fe₃O₄ водородом до FeO начинается при температурах, соответственно, на 186 и 108 °C ниже, чем в массивных материалах при равновесных условиях.

Результаты исследования кинетики фазовых превращений в наночастицах показали, что средняя скорость окисления железа водяным паром до FeO составляет 14,5 нм/мин, это в 1,8—2,6 раза выше, чем массивного железа.

По сравнению с массивным материалом температурный интервал фазовых превращений при восстановлении CuO водородом сокращается в 9,8 раз, при растворении графита в наночастицах γ -Fe в процессе нагрева — в 13 раз, при плавлении — в 5 раз, а при затвердевании в случае охлаждения — в 3,6 раза.

1. *Физическое металловедение: в 3-х т./* Под ред. Р. У. Кана, П. Т. Хаазена. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. — М. : Металлургия, 1987. — 2. — 624 с.
2. *Пат. 38458 України.* Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, А. А. Щерба та ін.] // БИ. — 2009. — № 1.
3. *Пат. 38461 України.* Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошків металів / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, А. А. Щерба та ін.] // БИ. — 2009. — № 1.
4. *Пат. 38459 України.* Маточний колоїдний розчин металів / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, С. М. Каленська та ін.] // БИ. — 2009. — № 1.
5. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* / [Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь и др.] // Харьков : ХНУ имени В. К. Каразина, 2004. — 276 с.
6. *Методы получения и свойства нанобъектов: (Учеб. пособие)* / [Н. И. Минько, В. В. Строкова, И. В. Жерновский и др.]. — М. : Флинт: Наука, 2009. — 168 с.

7. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — М. : Физматлит, 2001. — 224 с.
8. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. — М. : Наука, 1986. — 368 с.
9. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. — М. : Металлургия, 1991. — 205 с.
10. Морохов И. Д. Ультрадисперсные металлические среды / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. — М. : Атомиздат, 1977. — 264 с.
11. Морохов И. Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок. — М. : Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.

Фазові перетворення в наночастинках, отриманих електроіскровою обробкою металевих гранул

Є. Г. Афтанділянц, К. Г. Лопатько,
Я. В. Заулічний, М. В. Карпець, А. А. Щерецький

Наведено результати дослідження фазових перетворень в наночастинках, отриманих електроіскровою обробкою мідних і залізних гранул у воді та органічній рідині. Встановлено закономірності зміни рівноважних температур фазових перетворень в наночастинках залежно від форми, чистоти поверхні і співвідношення вільних енергій вихідних нанооб'єктів і нанооб'єктів, які утворюються внаслідок фазового перетворення. Наведено діаграми стану подвійних сплавів I, II, III та IV роду в нанорозмірному і масивному станах. Експериментально визначено термодинамічні параметри фазових перетворень при нагріві наночастинок, що містять мідь ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) і залізо ($\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow g\text{-Fe}$, розчинення C в $g\text{-Fe}$, плавлення аустеніту), і охолодженні масивного матеріалу, отриманого в результаті розплавлення заліззовмісних наночастинок (затвердіння аустеніту, виділення вуглецю з аустеніту і $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -перетворення). Встановлено теплоти перетворень $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow g\text{-Fe}$, розчинення C в $g\text{-Fe}$ і плавлення аустеніту при нагріві наночастинок, а при охолодженні масивного матеріалу, отриманого в результаті розплавлення заліззовмісних наночастинок, — теплоти затвердіння аустеніту та $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -перетворення.

Ключові слова: електроіскрова обробка, наночастинка, залізо, мідь, фаза, перетворення, температура, швидкість.

Phase transformations in nanoparticles produced by electrospark treatment of metallic granules

Y. G. Aftandilyants, K. G. Lopatko,
Y. V. Zaulichnyy, M. V. Karpets, A. A. Sheretskiy

The results of the study of phase transformations in nanoparticles produced by electric electrospark treatment of copper and iron granules in water and organic liquids are shown. The laws of change equilibrium temperatures of phase transformations in nanoparticles depending of the shape, surface finish and ratio of the free energies of the initial and the formed nanoparticles was defined. The phase diagrams of binary alloys I, II, III and IV of the types in the nanoscale and bulk state are shown. Experimentally determined parameters thermokinetics phase transformations during heating nanoparticles containing copper ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) and iron ($\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow g\text{-Fe}$, dissolution C in $g\text{-Fe}$, melting austenite), and the at cooling of the bulk material, obtained after melting of the iron nanoparticles (austenite solidification, carbon precipitation from of the austenite and $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ transformation). Heat transformations $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe} \rightarrow g\text{-Fe}$, dissolution C in $g\text{-Fe}$, austenite melting during heating nanoparticles and austenite solidification, also $g\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ transformations during cooling of the bulk material, obtained after melting of the iron nanoparticles were determined.

Keywords: electrical spark treatment, nanoparticle, iron, copper, phase, transformation, temperature, rate.