

АСМ-исследования высокодисперсных нанокристаллических порошков железа

С.Ф.Ломаева, В.И.Повстугар, С.Г.Быстров, С.С.Михайлова
Физико-технический институт УрО РАН, 426001 Ижевск, ул.Кирова, 132
Тел.: (3412)212655, Fax: (3412)250614, e-mail:povst@uds.fti.udmurtia.su

Введение

Многие свойства изделий из высокодисперсных порошков, такие как механические, теплофизические, магнитные, определяются не только химическим составом и структурой материалов, но также размерами и формой исходных частиц. Так, микроструктура и топографические особенности поверхности в решающей степени определяют адсорбционные и фрикционные свойства материалов. Кроме того, поверхностный слой по своим характеристикам может существенно отличаться от объема, причем эти различия становятся принципиальными при поверхностной модификации порошков, широко используемой для решения ряда прикладных задач. На размеры, форму частиц, топографические особенности поверхности в первую очередь влияют способы их получения.

Данная работа посвящена исследованию методом атомной силовой микроскопии (АСМ) размеров, формы и микроструктуры поверхности высокодисперсных нанокристаллических порошков железа (ВПЖ), полученных тремя различными способами: электролитическим осаждением, восстановлением в токе водорода и механоактивацией. Предварительно были получены данные о дисперсности и структуре этих порошков с использованием методов электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. [1,2]. Эти методы позволяют получить плоское изображение частиц и усредненное по объему всех частиц значение величины зерна, однако не дают возможности получить трехмерное изображение частиц и исследовать топографические особенности поверхности частиц. Для исследования этих характеристик был использован метод АСМ, который имеет высокое разрешение и чувствительность, и кроме того, дает возможность измерять различные свойства поверхности. Например, различие коэффициентов трения на разных участках поверхности (зерно, граница зерен) позволяет исследовать нанометровые особенности микроструктуры, не обнаруживаемые другими методами [3].

Образцы и методика эксперимента

ВПЖ были получены тремя способами:

1. Электролитическое осаждение из водного раствора соли железа в присутствии олеиновой кислоты в качестве стабилизатора.
2. Высокотемпературное восстановление FeOОН в токе водорода с последующей стабилизацией поверхности порошков олеиновой кислотой.

3. Измельчение в шаровой планетарной мельнице порошка карбонильного железа в среде гептана в присутствии небольших добавок (0,3 вес.%) олеиновой кислоты.

Поскольку поверхность исследуемых порошков гидрофобна вследствие стабилизации ее поверхностно-активным веществом (ПАВ), образцы для исследования готовились следующим образом: подложку из ситалла опускали в раствор полистирола в ацетоне, высушивали, затем на нее насыпали порошок, выдерживали 5 мин при $T=100^{\circ}\text{C}$, остатки сдували сжатым воздухом. После этого образец 20 мин выдерживали под ультрафиолетовым облучением (УФ). Проходящие под действием УФ - облучения химические реакции между молекулами ПАВ и полистирола приводят к образованию между ними прочного межфазного слоя, который надежно закрепляет частицы на подложке.

Исследования выполнены на сканирующем зондовом микроскопе P4-SPM-MDT фирмы НТ-МДТ. Использовались кремниевые кантилеверы с радиусом кривизны иглы меньше 10 нм и углом схождения иглы при вершине менее 20° . Измерения выполнены на воздухе в режимах измерения топографии и боковых сил трения.

Результаты и обсуждение

По данным электронной микроскопии и рентгеновской дифракции ВПЖ, полученные способом 1, имеют форму дендрида со средним размером 0.5 мкм. Средняя величина блоков мозаики - 100 нм. ВПЖ, полученные способом 2, имеют форму, близкую к эллипсоидной со средним размером частиц 80-90 нм и такими же размерами блоков мозаики. ВПЖ, полученные способом 3, имеют форму чешуек со средними размерами 2-4 мкм и средними размерами блоков мозаики - 4 нм.

С помощью АСМ было установлено, что полученные способом 1 частицы имеют неправильную, несколько вытянутую форму (рис.1а,б). Размеры частиц в длину составляют от 250 до 500 нм (средний размер - 350 нм), в ширину - от 150 до 400 нм (средний размер 250 нм), в высоту - от 40 до 90 нм (средний размер -50нм). Размеры частиц, определенные с помощью АСМ меньше, чем по данным электронной микроскопии. Это связано с тем, что частицы, форма которых из электронномикроскопических снимков была определена как дендридная, оказались скоплениями нескольких частиц, выстроившихся в виде цепочек или веточек. После многократного сканирования такие скопления разваливались на отдельные частицы. На рис. 1в приведено изображение поверхности частицы в режиме боковых сил, на котором четко различима зеренная структура. Длина зерен изменяется в пределах 60-220 нм, что совпадает с данными рентгеноструктурного анализа. Однако из представленного на рис.1г профиля боковых сил (сечение сделано поперек зерен) видно, что на поверхности имеются два вида образований с размерами 120-200 нм и более мелкие элементы структуры с размерами 30-50 нм. Как и авторы [3] мы полагаем, что более мелкие

элементы структуры могут быть блоками с малоугловыми границами. Величина их разориентировки может не превышать минимальной чувствительности использованных рентгеновских методов.

На рис. 2а, б представлены изображение и профиль частиц, полученных способом 2. Частицы имеют эллипсоидную форму, размеры эллипсоидов изменяются в пределах 200-500 нм (среднее значение 270 нм) в длину, 60-150 нм (среднее значение 90 нм) в ширину и 25-50 нм (среднее значение 35 нм) в высоту. Средний размер частиц по данным электронной микроскопии составляет 80-90 нм, что совпадает только с одним из размеров, полученных методом АСМ. Разница в значениях может появляться в результате того, что на электронномикроскопических снимках получается только проекция частицы, а под действием магнитных полей ферромагнитные частицы могут принимать различную ориентацию. На рис. 2 в дано изображение частиц в боковых силах. На профиле боковых сил (рис.2 г) видно, что каждая частица состоит из одного зерна. Некоторые частицы состоят максимум из двух зерен. Средний размер зерен составляет 200x70 нм и это значение довольно близко к данным рентгеновского структурного анализа.

Частицы, полученные способом 3, имеют широкое распределение по размерам. Встречаются частицы более 7 мкм, и частицы, размер которых 0,1-0,2 мкм. Поскольку максимальный размер кадра, который можно получить на приборе равен 7x7 мкм, подробно были исследованы только те частицы, которые полностью помещались в кадр. Типичный вид частицы и ее профиль изображен на рис.3 а,б. Частицы имеют вид неправильных круглых (чешуек), диаметр которых изменяется от 400 до 3000 нм (среднее значение 1000 нм) и высотой от 70 до 250 нм (среднее значение 130 нм). Исследование микроструктуры поверхности (рис.3в) показало, что имеется широкое распределение зерен по форме и размеру. Большинство зерен имеет вытянутую форму с размерами от 100 до 400 нм в длину и от 30 до 100 нм в ширину. На профиле боковых сил (рис.3 г) наблюдаются более мелкие элементы структуры с характерными размерами 20-30 нм, которые также можно отнести к блокам с малоугловыми границами. В случае с этими частицами наблюдается очень сильное расхождение с данными рентгеноструктурного анализа, который дает размер зерна 4 нм. Такое несоответствие в размерах поверхностных и объемных зерен мы объясняем воздействием ПАВ в процессе получения частиц. Адсорбируясь на поверхности деформируемого металла, ПАВ снижает поверхностную энергию, тем самым облегчая дислокациям выход на поверхность зерна [4]. Поскольку под непосредственным воздействием ПАВ оказываются только поверхностные зерна, они дробятся меньше, чем объемные. Кроме того, в процессе механического измельчения в шаровой планетарной мельнице частицы испытывают сильную пластическую деформацию. ПАВ, пластифицируя металл в тончайшем поверхностном слое,

способствует равномерному распределению деформации по всему сечению деформируемого металла за исключением этого слоя [4]. В результате зерна, расположенные в этом слое, вытягиваются, превращаясь в тонкие пластинки, расположенные параллельно поверхности.

Выводы

Использование атомной силовой микроскопии в исследовании высокодисперсных порошков железа, полученных различными способами (электролитическим осаждением, восстановлением в токе водорода и измельчением в шаровой планетарной мельнице в среде жидких углеводородов) впервые позволило определить истинные форму и размеры частиц, а также форму и размеры поверхностных зерен.

Исследование микроструктуры поверхности показало, что:

-при получении частиц методами электролитического осаждения и механического измельчения на поверхности формируется два вида структуры;

-при получении частиц восстановлением в токе водорода сформировавшиеся частицы в большинстве своем состоят из одного зерна;

-использование ПАВ в процессе механического измельчения приводит к тому, что частица становится двуслойной. Ее объем имеет нанокристаллическую структуру с размером зерен 4 нм, а верхний слой зерен более крупный - размером от 20 до 400 нм.

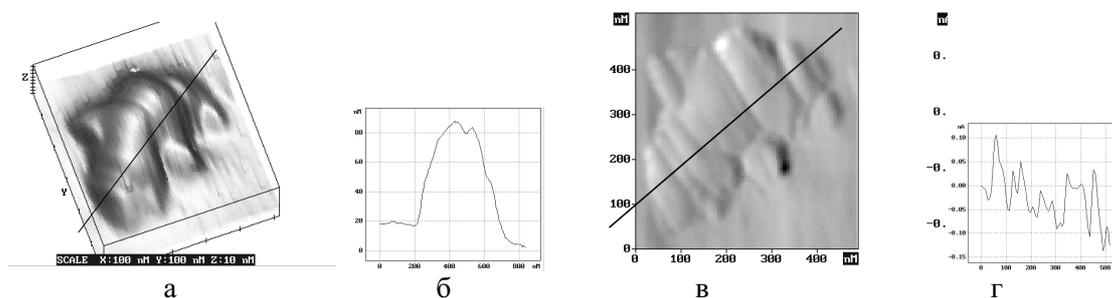


Рис.1. АСМ - изображения частицы, полученной способом 1

а- топография частицы; б- профиль частицы (плоскость сечения указана линией на рис.1а); в- изображение частицы в режиме боковых сил; г- профиль боковых сил (плоскость сечения указана линией на рис.1в)

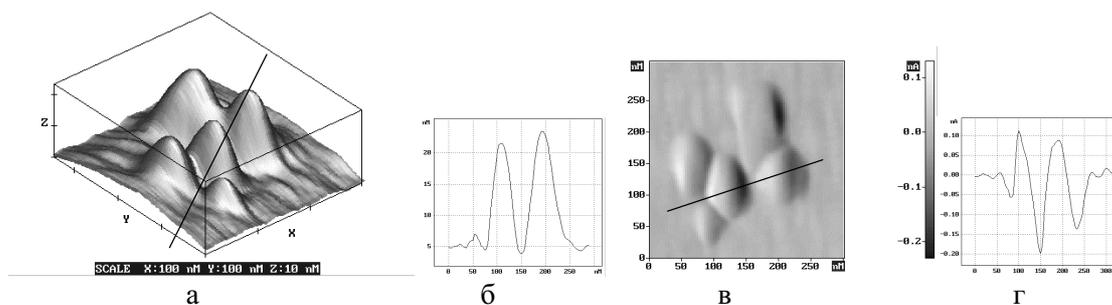


Рис.2. АСМ - изображения частиц, полученных способом 2. а,б,в,г -аналогично рис.1

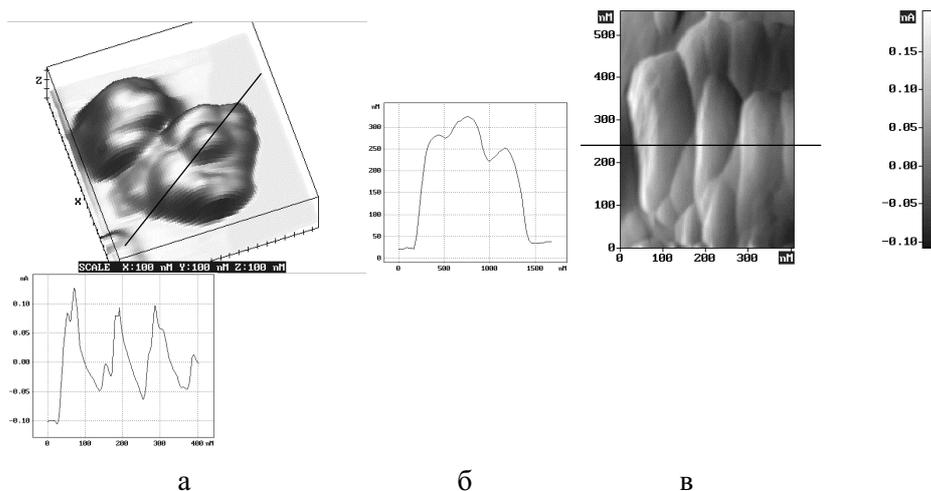


Рис.3. АСМ - изображения частиц, полученных способом 3. . а,б,в,г -аналогично рис.1

Литература

1. Yelsukov E.P., Mikhailik O.M., Konygin G.N., Mikhailova S.S., Povstugar V.I.// Nanostruct. Mater. 1999. Vol.12. P.211.
2. Lomayeva S.F., Yelsukov E.P., Konygin G.N., Dorofeev G.A., Zagainov A.V. Mikhailova S.S., Povstugar V.I., Kadikova A.H.// Abstr. Intern.Conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics. М.: МГУ, 1998. С.296.
3. Щуров А.Ф., Круглов А.В., Перевошиков В.А., Апрельков О.Н.// Материалы Всерос. сов.»Зондовая микроскопия -99». Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 1999. С.276.
4. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.