

## ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ Fe В МАТРИЦІ NaCl СПОСОБОМ EB-PVD НА ОБЕРТОВІЙ ПІДКЛАДЦІ

Ю.А. Курапов, В.О. Осокін, Г.Г. Дідікін, Л.А. Крушинська, С.Є. Литвин, В.В. Борецький

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Наведено результати особливостей формування мікрочарової структури композиту NaCl–Fe і можливість отримання наночастинок заліза різного розміру на обертовій підкладці способом EB-PVD з периферичним відносно осі обертання підкладки розташуванням джерел випарюваних матеріалів. Показано, що товщина шарів визначається швидкістю обертання підкладки. Встановлено, що наночастинки Fe в матриці NaCl знаходяться у вигляді оксиду Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Бібліогр. 13, табл. 7, рис. 8.

*Ключові слова:* електронно-променеве випаровування; конденсація; EB-PVD; композит; наночастинки; оксид заліза; фазовий склад

Дослідження умов формування композиційних матеріалів на основі наночастинок заліза, що мають комплекс медикобіологічних характеристик, потрібні для створення наноструктурних лікарських субстанцій з метою модифікації існуючих медичних препаратів активними наночастинами. Наночастинки мають високорозвинену активну поверхню та, як наслідок, високу сорбційну ємність. Завдяки розмірам (менше 15 нм) наночастинок заліза можуть взаємодіяти і зв'язуватися з біологічними об'єктами, розмірність яких складає 10...100 мкм в випадку клітин, вірусів — 920...450 нм, білків — 5...60 нм, ДНК — 2 нм шириною, 10...100 нм довжиною [1]. Формування наночастинок в водорозчинних матрицях дозволяє консервувати їх зі збереженням розмірності протягом тривалого часу.

Накопичені до теперішнього часу експериментальні дані підтверджують можливість отримання композиційних матеріалів NaCl–Fe з наночастинами оксидів заліза (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на стаціонарних підкладках. Геометрія розташування стаціонарних підкладок відносно парових потоків вихідних матеріалів, що випаровуються, призводить до формування плівок з градієнтом складу до майже 40 %, підвищує неоднорідність отриманих матеріалів NaCl–Fe і обмежує продуктивність технологічного процесу [2–5].

Спосіб EB-PVD поєднує можливості інтенсивного керованого випаровування різноманітних матеріалів у вакуумі з наступною конденсацією на охолоджуваній підкладці, що обертається, та характеризується широкими можливостями варіації використання різноманітних схем контролю та

автоматизації параметрів проведення даного технологічного процесу [6–8]. Тому розробка науково обґрунтованої електронно-променевої технології отримання наночастинок заліза в матриці NaCl на обертовій підкладці є актуальною задачею.

У роботі розглянуто особливості використання технологічної схеми проведення процесу EB-PVD з периферичним відносно осі обертання підкладки розташуванням джерел випарюваних матеріалів для отримання композитів NaCl–Fe [9], а також результати експериментальних досліджень структури і деяких властивостей отриманих мікро- та нанорозмірних матеріалів.

**Матеріали і методики досліджень.** В якості вихідних матеріалів для випаровування використовували хлорид натрію і армко-залізо. Чистота матеріалів складала 99,5 %. Штапики хлориду натрію діаметром 49,8 мм і висотою 60...80 мм отримували холодним пресуванням. Зливки заліза — шляхом електронно-променевого переплаву прутків діаметром 60 мм в кристалізатор діаметром 52 мм. Виплавлені зливки проточували до чистового розміру діаметром 49,5 мм і довжиною 150...200 мм, що запобігало їх заклинюванню в тиглі при вертикальній подачі по мірі випаровування.

Після повної розгерметизації вакуумної камери композит NaCl–Fe відокремлювали від підкладки і зберігали в вихідному стані на повітрі та в спирті. В зв'язку з проблемою виготовлення шліфів по стандартній методиці з композитів NaCl–Fe (матриця NaCl розчиняється в H<sub>2</sub>O), дослідження проводили на відокремлених від підкладки крихких відколах композитів.

Мікроструктуру досліджували на поперечних (в напрямку конденсації) відколах зразків за допомогою растрової електронної мікроскопії Cam Scan 4D.

Ю.А. Курапов — <https://orcid.org/0000-0003-3460-1712>, В.О. Осокін — <https://orcid.org/0000-0002-0632-7739>, С.Є. Литвин — <https://orcid.org/0000-0001-6113-5038>

Для визначення *елементного складу* композитів використовували рентгеноспектральний мікроаналізатор — приставку EDX до мікроскопу Cam Scan 4D. При застосуванні програми обробки результатів INCA-200 Energy похибка вимірювань складала 0,3 %.

*Рентгенофазовий аналіз (РФА).* Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 в відфільтрованому кобальтовому ( $CoK_{\alpha}$ ) випромінюванні при геометрії зйомки за Брегг–Брентано в кутовому інтервалі  $10 \dots 85^{\circ}$  з кроком 0,05 і експозицією в точці 2 с. Вони записані в цифровому вигляді в файл у форматі  $2\theta(\text{град})-I$  (інтенсивність,  $c^{-1}$ ). Ідентифікацію фаз проводили з використанням рентгенівської бази даних PDF-2. Середній розмір кристалітів розраховували по рівнянню Шеррера. Напівкількісний фазовий аналіз виконано з використанням програми Match.

*Вивчення розміру частинок порошків заліза колоїдних систем (КС)  $Fe_3O_4-NaCl-H_2O$ .* Для приготування КС  $Fe_3O_4-NaCl-H_2O$  використовували деіонізовану воду. Для контролю повторюваності результатів вимірів на кожному зразку виконували не менше трьох вимірювань. Збільшення ступеня диспергування частинок в досліджуваних зразках виконано за допомогою нагрівання зразків в кварцовій кюветі до температури  $80^{\circ}C$ . У DLS-методі (Dynamic lights scattering) основні параметри, що характеризують розподіл частинок за розмірами, — середній гідродинамічний діаметр частинок ( $Z$ -average) і індекс полідисперсності (PdI) — безрозмірна величина, що характеризує ширину розподілу (цей параметр дуже чутливий до при-

сутності в пробі агрегатів). Для монодисперсних зразків параметр PdI не перевищує 0,1.

*Розподіл за розмірами частинок в колоїдних системах* досліджували методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) на лазерному кореляційному спектрометрі «Zeta Sizer-3» (Malvern Instruments, Великобританія) з коррелятором «Multi 8 computingcorrelatetype 7032 се». Прилад обладнаний гелій-неоновим (He–Ne) лазером з довжиною хвилі 633 нм і потужністю 25 мВт. Діапазон вимірювання приладу складає від 1 нм до 20 мкм. Розрахунок функції розподілу наночастинок за розмірами з експериментально отриманої автокореляційної функції проводили за допомогою програми PCS Size Mode v.1.61. Частинки, що знаходяться в підвищеному стані в рідині, при опроміненні їх лазерним променем розсіюють світло, яке під певним кутом фокусується і реєструється фотодетектором. Кут реєстрації розсіяного світла становив  $90^{\circ}$ . Розподіл часток за розмірами з одиниць інтенсивності були перетворені в кількісні з використанням теорії Мі (Mie 1908).

*Кінетику окислення мікрошарових композитів NaCl–Fe на повітрі* вивчали за допомогою термогравіметричного аналізатора (ТГА) TGA-7 фірми «Perkin Elmer» (США) зі стабільною фіксованою швидкістю нагріву/охолодження  $10^{\circ}C \text{ хв}^{-1}$  в діапазоні  $20 \dots 650^{\circ}C$ . Зразок композиту NaCl–Fe вагою до 100 мг розміщували в тарілочки з платини, яку підвішували на чутливих терезах (до 0,1 мкг) і нагрівали або охолоджували, фіксуючи всі зміни ваги в динаміці.

**Техніка експерименту.** Технологічна схема отримання композитів NaCl–Fe на обертовій підкладці представлена на рис. 1. Матеріали, що випаровуються 5, 6 знаходяться в мідних водоохолоджуваних тиглях 4, 7 і електронно-променевими гарматами 1, 2 переводяться в пар, а змішаний паровий потік конденсується на поворотній підкладці 3, розташованій над тиглями.

Випаровування вихідних матеріалів здійснювали з тиглів 4, 7 з внутрішнім діаметром 50 мм електронно-променевими гарматами 1, 2 потужністю 60 кВт. Прискорювальна напруга гармат — 20 кВ. Використання шайби 8 з комплексом похилих парових каналів при випаровуванні NaCl забезпечило рівномірність розподілу товщини шару хлориду натрію отримуваних композитів по радіусу обертової підкладки.

Вакуум в технологічній камері під час процесу випаровування —  $(1,2 \dots 2,4) \cdot 10^{-2}$  Па. Конденсацію сумарного парового потоку здійснювали на обертову водоохолоджувану мідну підкладку 3, діаметром 400 мм з попередньо нанесеним анти-

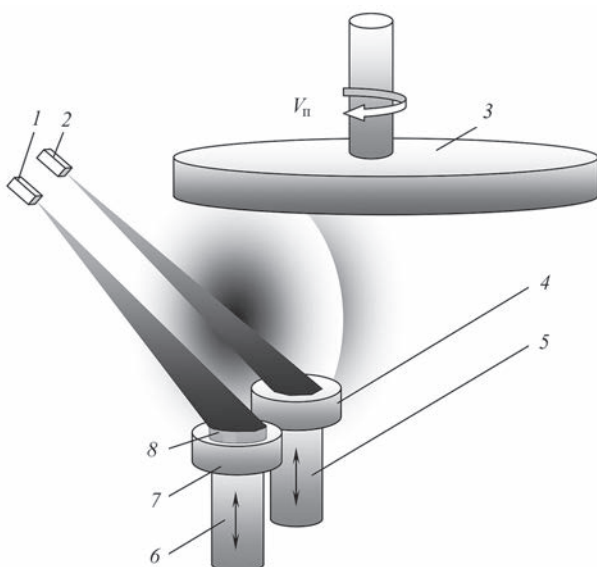


Рис. 1. Схема отримання композитів NaCl–Fe на обертовій підкладці: 1, 2 — електронно-променеві гармати; 3 — поворотна підкладка; 4, 7 — водоохолоджувані тиглі; 5 — зливков Fe; 6 — штапик NaCl; 8 — графітова шайба

**Таблиця 1.** Характеристики типових мікрошарових композитів NaCl–Fe, одержаних при різних швидкостях обертання підкладки ( $V_n$ )

$V_n, \text{об} \cdot \text{хв}^{-1}$	$t_{\text{екс}}, \text{хв}$	Кількість шарів	$H, \text{мкм}$	$h_{\text{NaCl}}, \text{мкм}$	$h_{\text{Fe}}, \text{мкм}$	$h_{\text{Fe}}/h_{\text{NaCl}}$
2	11	22	3,89	3,25	0,64	0,2
20	12	240	0,68	0,56	0,12	0,2
25	20	500	0,55	0,46	0,09	0,2

*Примітка.*  $H$  — загальна товщина одиничного композиту NaCl–Fe;  $h_{\text{NaCl}}$  — товщина шару, збагаченого NaCl в одиничному композиті NaCl–Fe;  $h_{\text{Fe}}$  — товщина шару, збагаченого Fe в одиничному композиті NaCl–Fe.

адгезійним шаром NaCl. Температура підкладки дорівнювала приблизно  $70 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відстань від тиглів до підкладки становила 230 мм, а між осями тиглів — 115 мм. За один цикл обертання підкладки на шляху над сумарним паровим потоком залізо–хлорид натрію одержували один композиційний шар (композит) —  $H$ , який складався з двох збагачених відповідно NaCl і Fe шарів  $h_{\text{NaCl}}$  і  $h_{\text{Fe}}$ . Товщину шарів композитів і концентрацію заліза в композиті регулювали швидкістю обертання підкладки і інтенсивністю випаровування вихідних матеріалів. Швидкість осадження сумарного парового потоку (швидкість конденсації  $V_k$ ) становила 6...9 мкм·хв<sup>-1</sup>. Товщина отриманих конденсатів дорівнювала 80...240 мкм.

**Результати експериментів.** Особливістю отриманих композитів NaCl–Fe при випаровуванні з двох незалежних тиглів і осадженні змішаних парових потоків на обертову підкладку є шаруватість. Логічно припустити, що основною причиною появи шаруватості є варіації потоків конденсації і особливості росту кристалітів. Узагальнені порівнянні характеристики досліджених композитів NaCl–Fe, отриманих на обертовій підкладці, наведені в табл. 1.

Як видно з наведених даних, із збільшенням швидкості обертання підкладки з 2 до 25 об·хв<sup>-1</sup> відзначається зменшення загальної товщини одиничного шару NaCl–Fe на 14 %, при цьому відношення шарів, збагачених залізом і хлоридом натрію  $h_{\text{Fe}}/h_{\text{NaCl}}$  залишається постійним і дорівнює приблизно 0,2.

Вплив швидкості обертової підкладки на товщини шарів, збагачених Fe і NaCl в композиті NaCl–Fe, представлені на рис. 2.

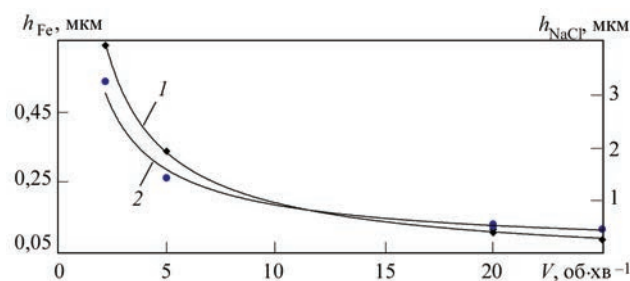


Рис. 2. Залежність товщини шарів  $h_{\text{Fe}}$  — (1) і  $h_{\text{NaCl}}$  — (2) композиту NaCl–Fe від швидкості обертання підкладки

Товщини шарів, збагачених NaCl і Fe в композиті NaCl–Fe, залежать від швидкості обертової підкладки (рис. 2). При швидкостях 25 об·хв<sup>-1</sup> товщини шарів, збагачених NaCl і Fe, дорівнюють 0,46 і 0,09 мкм відповідно і нижчі на 14 % в порівнянні з швидкістю  $V = 2,0 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ .

*Структура відколів вихідного композиту NaCl–Fe.* На рис. 3 показана мікроструктура отриманих композитів NaCl–Fe при температурі конденсації приблизно  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  з різною швидкістю обертання підкладки — 2 та 20 об·хв<sup>-1</sup>. Композити складаються з шарів, розміщених паралельно площині обертової підкладки (рис. 3, а). Шари складаються із кристалітів, направлених вздовж потоку конденсації, і мають слабо виражену стовбчасту структуру по товщині композиту. Стовбчасті кристаліти орієнтовані в напрямку, перпендикулярному поверхні обертової підкладки, і перетинаються шарами, збагаченими NaCl і Fe різної товщини (рис. 3, б). Такий характер росту відповідає встановленій раніше закономірності, згідно з якою в

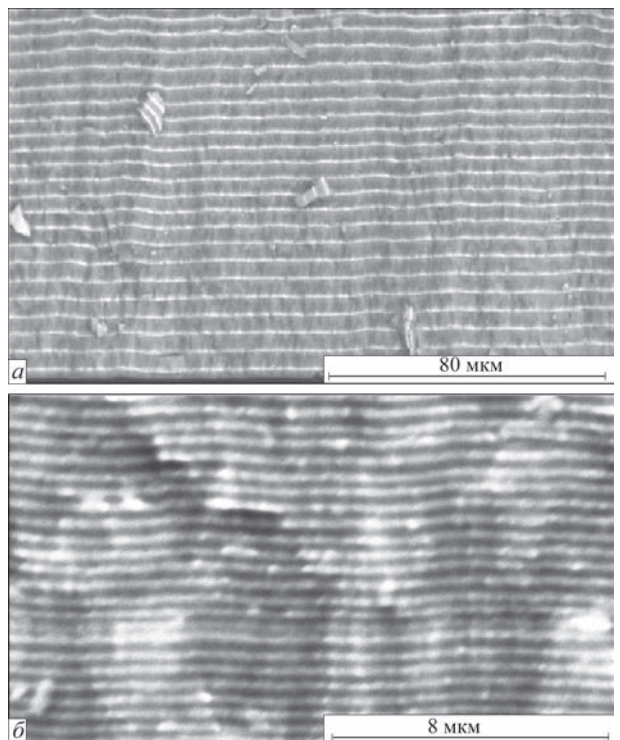
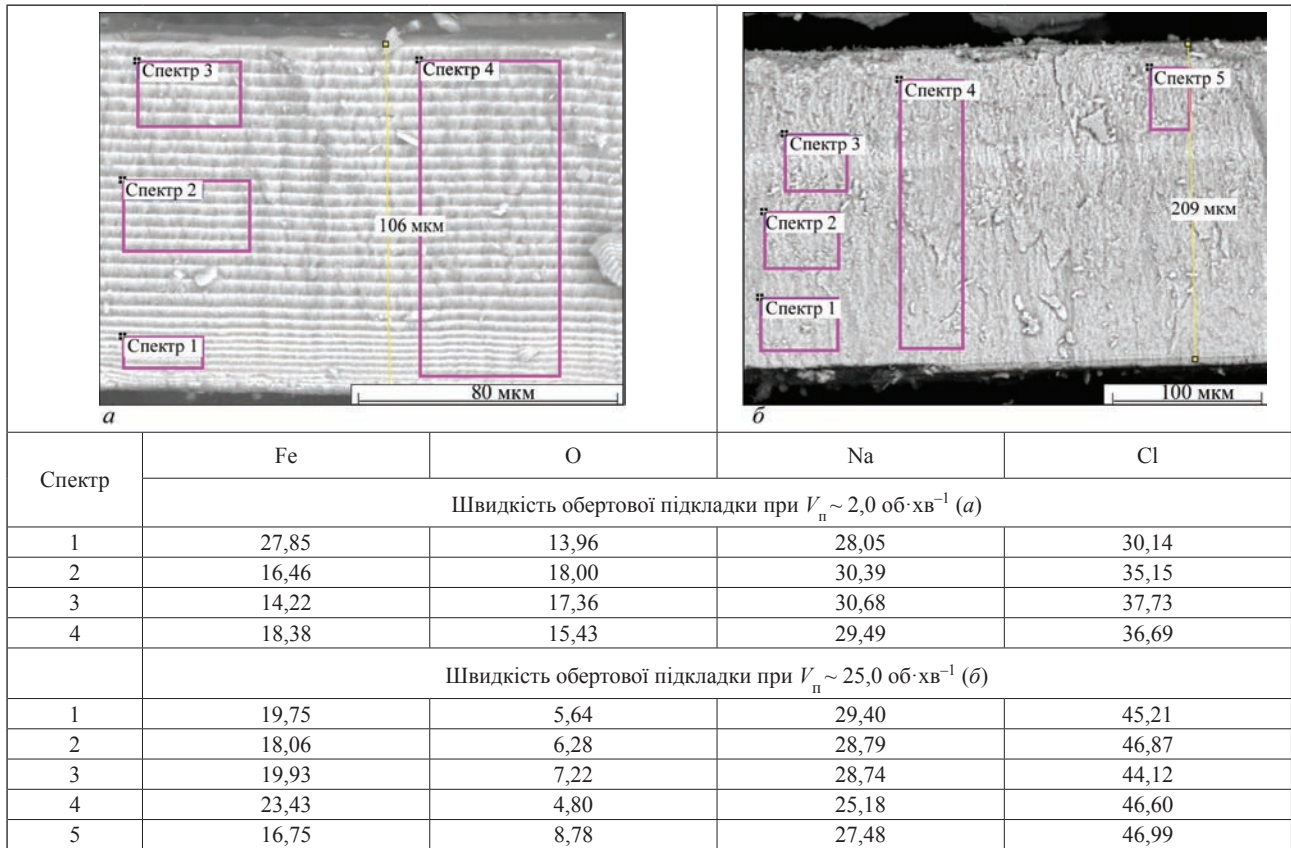


Рис. 3. Типова мікроструктура поперечного відколу зразків композиту NaCl–Fe, отримана на обертовій підкладці: а — 2; б — 20 об·хв<sup>-1</sup>



Таблиця 2. Елементний склад поперечного відколу зразків композитів NaCl–Fe, отриманих при різній швидкості обертової підкладки, мас. %



діапазоні відношення температури підкладки до температури плавлення металу 0,3...0,5 утворюються стовпчасті кристаліти [10]. Максимальний розмір кристалітів, розрахований по рівнянню Шеррера, в шарах, збагачених NaCl, становить близько 45 нм. Максимальний розмір кристалітів в шарах, збагачених Fe, знаходиться в межах 8...10 нм. Певні відмінності в кристалічній будові шарів, що чергуються (хлориду натрію і заліза), обумовлені особливостями конденсації і знаходяться у відповідності з основними закономірностями прямого електронно-променевого випаровування неорганічних речовин з наступною конденсацією парового потоку при температурі підкладки  $T_n < 0,3T_{пл}$  ( $T_{пл}$  — температура плавлення), де конденсати мають аморфну або нанорозмірну структуру [11].

Так, при  $V_n = 20 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$  (рис. 3, б) зберігається шаруватість композиту, але інтенсивність зменшення товщини металевих шарів, збагачених залізом, більш виражена в порівнянні з товщинами шарів, збагачених NaCl. Більш того, в металевих шарах  $h_{Fe}$  в області перетину з границями сумісних кристалітів по товщині композиту спостерігається додаткове відкриття каналів по міжкристалічним границям. Наявність пористості в шарах  $h_{Fe}$  стимулює цей механізм. При підвищенні швидкості

обертання підкладки, внаслідок зменшення товщини шарів, збагачених залізом, інтенсивність формування каналів по товщині шарів збільшується, що призводить до їх руйнування.

Дослідження вмісту елементів на поперечному відколі композиту NaCl–Fe показало велику кількість кисню, адсорбованого наночастинками Fe з повітря, після розгерметизації вакуумної камери (табл. 2). Причому середній відсоток кисню зменшується з 16,2 до 6,5 мас. % при збільшенні швидкості обертання підкладки від 2 до 25 об·хв<sup>-1</sup>.

Величина відношення атомарної частки кисню до атомарної частки заліза залежить від кількості заліза і знижується зі збільшенням його вмісту в композиті NaCl–Fe (рис. 4). Зниження величини відношення атомарного відсотка кисню до атомарного відсотка заліза в залежності від збільшення швидкості обертової підкладки пояснюється зменшенням середнього відсотка кисню в композитах NaCl–Fe.

Дійсно, висока адсорбційна здатність до кисню властива наночастинкам менших розмірів, а розмір частинок заліза знижується зі збільшенням вмісту заліза в композиті, що призводить до збільшення сумарної площі поверхні наночастинок, в результаті чого знижується величина відношення атомарної частки кисню до атомарної частки заліза.

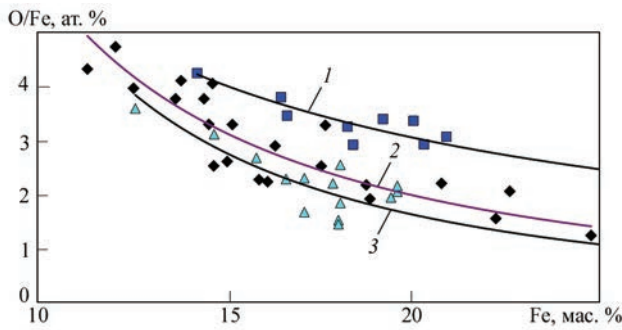


Рис. 4. Відношення O/Fe в композитах NaCl-Fe, отриманих на обертовій підкладці при  $V_{пр}$ , об·хв<sup>-1</sup>: 1 — 2; 2 — 20; 3 — 25 в залежності від вмісту Fe

Вміст металевої фази в композитах NaCl-Fe змінювали від 16 до 25 мас. %. Рентгенофазовий аналіз (табл. 3) показав, що наночастинки заліза в матриці хлориду натрію знаходяться у виді оксиду Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Окислення наночастинок заліза до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відбувається при розгерметизації вакуумної камери в процесі відділення композиту від обертової підкладки, внаслідок чого порушується цілісність композиту і прискорюється реакція окислення киснем відкритої поверхні наночастинок заліза в пористій матриці NaCl. При взаємодії наночастинок заліза з киснем повітря відбувається екзотермічна реакція з виділенням тепла. У деяких випадках температура відокремлених від підкладки пластинок конденсату перевищує 100 °С. Тому, щоб зберегти стабільний стан композиту при відділенні від підкладки, злами композитів NaCl-Fe безпосередньо поміщали в ємність зі спиртом.

Фазовий склад і середній розмір кристалітів (рівняння Шеррера) вихідних композитів NaCl-Fe, збережених на повітрі і в спирті, наведені в табл. 3.

У зразках композиту NaCl-14 мас. % Fe, збережених на повітрі, РФА фіксує рефлекси тільки від NaCl. Очевидно розмірність частинок окисних фаз заліза (вміст в композиті ~ 1 мас. % Fe) знаходиться за межами чутливості методу. Збільшення

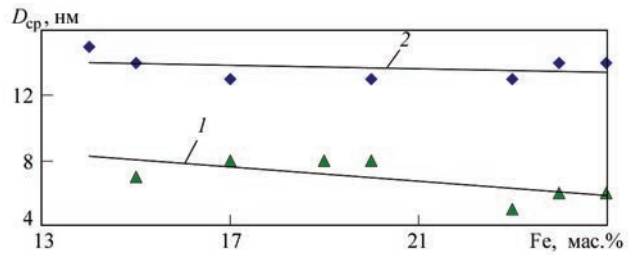


Рис. 5. Залежність середнього розміру кристалітів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> від вмісту Fe в композитах NaCl-Fe, отриманих на повітрі (1) і в спирті (2)

кількості заліза призводить до появи оксиду Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> із середніми розмірами кристалітів ( $D_{cp}$ ) рівними 5...9 нм. Причому із збільшенням вмісту кристалічної фази  $F_{кр}$  середній розмір кристалітів ( $D_{cp}$ ) зменшується (рис. 5). Зменшення розмірів частинки призводить до зростання ролі поверхневої енергії і вказує на високу адсорбційну здатність наночастинок малих розмірів [11].

При формуванні наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в спирті їх розміри практично не змінюються ( $D_{cp} = 13 \pm 1$  нм) від вмісту Fe від 14 до 25 мас. % (рис. 5). Збільшення середнього розміру наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в спирті можливо пов'язані з кращими протекторними властивостями спирту на етапі сорбції кисню, але це ще вимагає додаткових досліджень.

В роботі досліджували зразки колоїдних систем (КС) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O з вмістом заліза 17...25 мас. %. Згідно з рентгеновськими даними зразки були однофазними (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Дисперсність матеріалів визначали методами рентгеновської дифракції (РД) і динамічного розсіювання світла (ДРС). На рис. 6 і в табл. 4 представлені результати аналізу, виконаного методом рентгеновської дифракції.

Згідно з розрахунками розміри кристалітів оксиду Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в досліджуваних порошках знаходилися в межах 13...14 нм (табл. 4).

Представлені на рис. 7 і в табл. 5 дані показують, що нагрівання досліджуваних зразків до тем-

Таблиця 3. Вплив вмісту Fe на фазові характеристики вихідних композитів NaCl-Fe, збережених на повітрі і розміщених в ємності зі спиртом

Fe, мас. %	Повітря				Спирт			
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		NaCl		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		NaCl	
	$D_{cp, кр}$ , нм	$F_{кр}$ , мас. %	$D_{cp, кр}$ , нм	$F_{кр}$ , мас. %	$D_{cp, кр}$ , нм	$F_{кр}$ , мас. %	$D_{cp, кр}$ , нм	$F_{кр}$ , мас. %
14	—	~ 1	30	99	15	5	95	95
15	7	3	27	97	14	12	50	88
17	8	4	40	96	13	6	58	94
19	—»—	—»—	30	—»—	—	—	—	—
20	—»—	5	45	94	13	12	60	88
23	5	—»—	30	95	—»—	10	55	90
24	6	8	—»—	92	14	12	50	88
25	—»—	6	28	94	—»—	7	65	93

Примітка.  $D_{cp, кр}$  — середній розмір кристалітів;  $F_{кр}$  — вміст кристалічної фази.

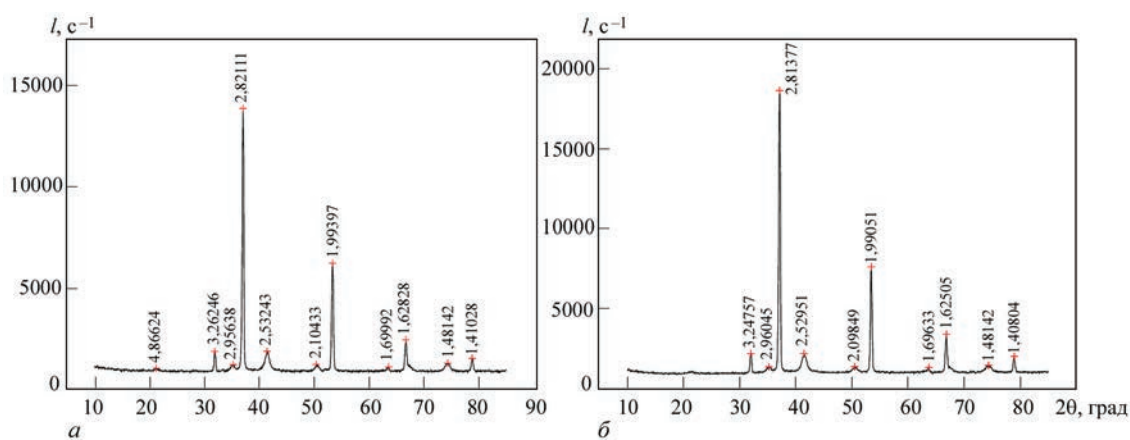


Рис. 6. Рентгенівські дифрактограми порошоків композитів NaCl–Fe: а — 25; б — 17 мас. % Fe

Таблиця 4. Фазовий склад порошоків композитів NaCl–Fe

Зразок	Fe, мас. %	Фазовий склад	Середній розмір кристалітів, нм	Вміст кристалічної фази, мас. %
1	17	NaCl JCPDS # 75-306	68	94
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> JCPDS # 88-315	13	6
2	25	NaCl JCPDS # 75-306	65	93
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> JCPDS # 88-315	14	7

ператури 80 °С призводить до стабілізації дисперсії порошоків. Для кожного із зразків має місце мономодальний розподіл з максимумом, що лежить в діапазоні 106,3...115,6 нм (для різних складів) і 60,5 нм — для відмитого від солі зразка (в статті не приведено). Велике значення ширини розподілу (PdI ≥ 0,252) свідчить про присутність в дисперсії агломератів частинок різного розміру. Максимальна частка частинок представлена фракціями 90 та 170 нм, а найбільш дрібні частинки мають розмір близько 40 нм.

У досліджуваних КС величину, відповідну максимуму розподілу (табл. 5), можна розглядати як характеристичне середнє значення розміру частинок. Це значення більше середнього розміру кристалітів, визначеного методом рентгенівської дифракції. Значить досліджувані зразки містили агрегати, які не руйнуються нагріванням до 80 °С.

Представлені в табл. 6 дані показують, що для дисперсій зразків КС при температурах 25 і

Таблиця 5. Середній розмір ОКР\*, вимірний методом РД, і частинок, вимірний методом DLS, для порошоків NaCl–Fe

Зразок	Fe, мас. %	Метод вимірювання розміру частинок		РД (розмір ОКР, нм)
		DLS (максимум розподілу частинок за розмірами, нм)		
		T, °C		
		25	80	
1	17	796,5	110,9	13
2	25	593,2	106,3	14

\*Область когерентного розсіювання.

80 °С параметри середнього розміру частинок (Z-average) і ширини розподілу (PdI) мали високі значення і розкид, що характеризує зразки як полідисперсні з присутністю агрегатів.

Для дослідження кінетичних характеристик був обраний композит NaCl–20 мас. % Fe, отриманий при обертанні підкладки з максимальною швидкістю 25 об·хв<sup>-1</sup>, як конденсат з максимально можливим рівномірним розподілом заліза по його товщині і оптимальним вмістом заліза (до 20 мас. %) [8]. Рентгенофазовий аналіз вихідних композитів NaCl–20 мас. % Fe після зберігання на повітрі і в спирті протягом 30-ти днів свідчить про наявність в них фази Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з наночастинками 8 і 13 нм відповідно (табл. 7).

На рис. 8, а наведені кінетичні криві вихідного зразка, збереженого на протязі доби на повітрі (крива 1) і в спирті (крива 2). Зразок, збережений на повітрі (рис. 8, а, крива 1) характеризується 4,5%-ним зменшенням маси при нагріванні до 430 °С [12], що пояснюється десорбцією адсорбційної вологи (диференціальна крива 1, рис. 8, б). Подальше підвищення температури до 650 °С супроводжується підвищен-

Таблиця 6. Оціночні показники якості диспергування порошоків NaCl–Fe

Зразок	Fe, мас. %	T, °C			
		25		80	
		Z-average	PdI	Z-average	PdI
1	17	894,1	0,889	2893	1,000
2	25	1182	0,663	2578	→→

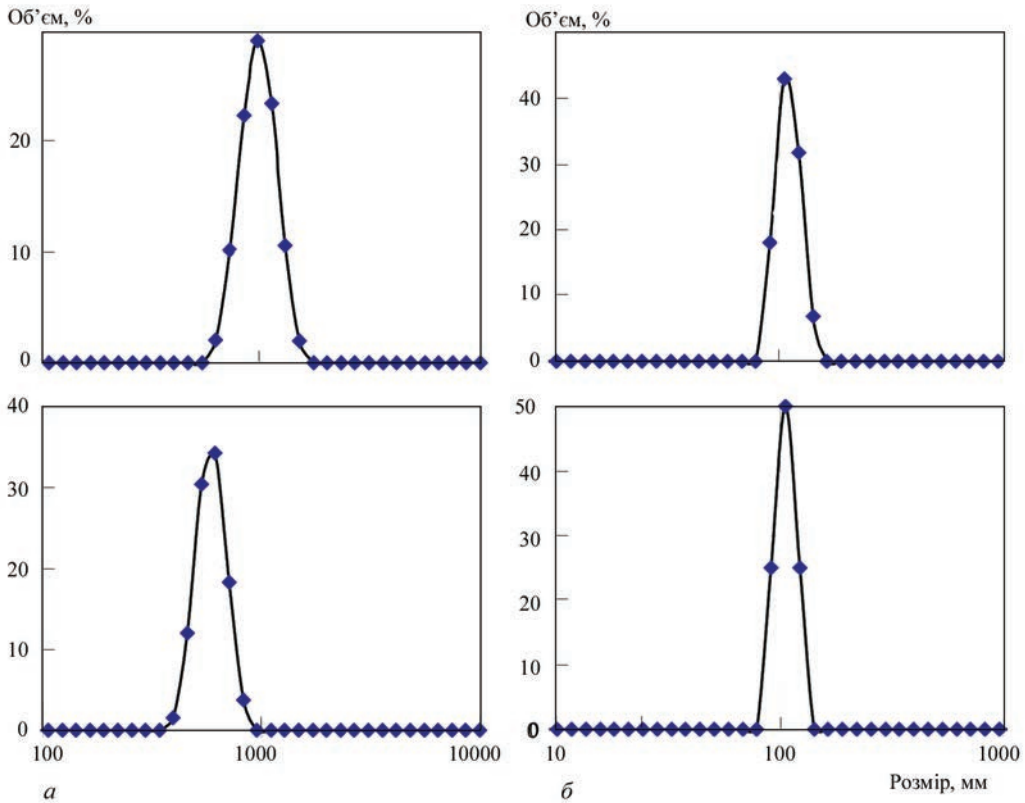


Рис. 7. Розподіл часток за розмірами (абсциса дана логарифмічною шкалою) порошків композитів NaCl–Fe при температурі вимірювання, °С: *a* — 25; зразок 1 і 2; *б* — 80, зразок 1 і 2

**Таблиця 7.** Рентгенофазовий аналіз композитів NaCl–20 мас. % Fe після зберігання на повітрі і в спирті на протязі 30-ти діб

Фаза	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		NaCl	
	нм	%	нм	%
Повітря	10	3	30	97
Спирт	13	12	60	88

ням маси зразка за рахунок доокислення фази Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]. Зразок, збережений в спирті (рис. 8, *a*, крива 2) характеризується 3%-ним зменшенням маси при нагріванні до 650 °С, що також пояснюється десорбцією адсорбованої вологи (диференціальна крива 2, рис. 8, *б*). Однак менший відсоток падіння маси зразка можна пояснити кращими протекторними властивостями спирту на етапі сорбції вологи. Можливо зберігання в спирті перешкоджало початку доокислення Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12 % фази Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> замість 3 %, табл. 7) і утворенню більш стабільної фази Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, хоча це ще вимагає додаткових досліджень.

Оцінка магнітних характеристик показала, що зразок, збережений в спирті (з більшою масою фази Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), має кращі магнітні властивості.

**Висновки**

1. Композити NaCl–Fe, отримані по схемі з периферичним відносно осі обертання підкладки роз-

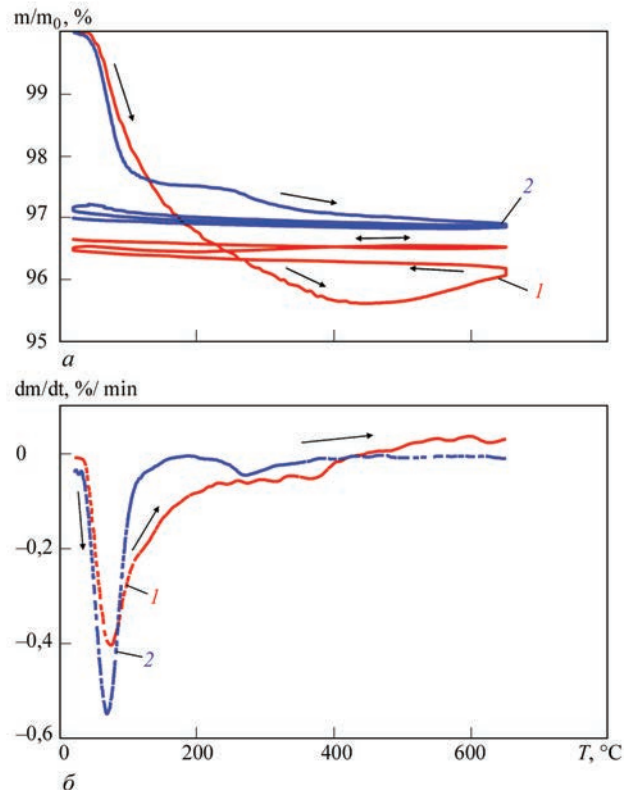


Рис. 8. Термогравіметричний (*a*) та диференційний термогравіметричний (*б*) аналіз на повітрі композитів NaCl–20 мас. % Fe після зберігання протягом 24 год на повітрі (1) і в спирті (2)



ташуванням джерел випарюваних матеріалів, мають шаруватість.

2. Загальна товщина шарів залежить від швидкості обертання підкладки і становить від 3,89 до 0,55 мкм для  $V_n = 2$  і 25 об·хв<sup>-1</sup> відповідно.

3. Відношення товщини шарів, збагачених залізом і хлоридом натрію, залишається постійним і дорівнює приблизно 0,2 незалежно від швидкості обертання підкладки; товщини шарів, збагачених Fe і NaCl в одиничному композиті для  $V_n = 25$  об·хв<sup>-1</sup> дорівнює  $h_{Fe} = 0,09$  і  $h_{NaCl} = 0,46$  мкм відповідно.

4. Встановлено, що окислення наночастинок заліза до оксиду Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відбувається при розгерметизації вакуумної камери в процесі відділення конденсату від підкладки.

5. Середній розмір кристалітів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в залежності від вмісту Fe в конденсаті NaCl–Fe залежить від способу його зберігання — на повітрі чи в спирті. В інтервалі концентрації заліза від 14 до 25 мас. % середній розмір частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, які зберігаються на повітрі — 5...10, в спирті — 13 ± 1 нм.

6. Встановлено, що отримані в композитах NaCl–17...24 % Fe наночастинок мають мономодальний розподіл з максимумом в діапазоні 106,3...115,6 нм. Мінімальний розмір наночастинок складає 40 нм.

7. Дослідженням на поперечному відколі композиту підтверджено присутність кисню, адсорбованого наночастинами Fe з повітря. В залежності від швидкості обертання підкладки середній відсоток кисню зменшується з 16,2 до 6,5 мас. % при збільшенні  $V_n$  з 2 до 25 об·хв<sup>-1</sup> відповідно.

8. Величина відношення атомарної частки кисню до атомарної частки заліза залежить від кількості заліза, знижується зі збільшенням його вмісту в композиті NaCl–Fe та при збільшенні швидкості обертання підкладки.

9. Збереження композитів NaCl–Fe у спирті захищає їх від насичення вологою і окиснення заліза і, як висновок, приводить до більш стабільних фізичних властивостей у часі.

### Список літератури

1. Salata O.V. (2004) Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanotechnology*, 2(13). <http://www.nanobiotechnology.com/content/2/1/3>
2. Мовчан Б.А., Курапов Ю.А., Дидикин Г.Г. и др. (2011) Регулирование состава и структуры наночастиц системы Fe–O в процессе электронно-лучевого испарения Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Порошковая металлургия*, 50(3–4), (478), 56–63. doi.org/10.1007/s11106-011-9314-0
3. Kurapov Yu.A., Litvin S.E., Romanenko S.M. (2013) Structure and thermal stability of Ti–NaCl condensates deposited from the vapour phase in vacuum. *Nanostructured Materials Sci.*, 1, 55–62. [http://www.materials.kiev.ua/science/edition\\_view.jsp?id=2](http://www.materials.kiev.ua/science/edition_view.jsp?id=2)
4. Курапов Ю.А., Литвин С.Е., Дидикин Г.Г., Романенко С.М. (2011) Структура двухфазных конденсатов Cu–NaCl, оса-

ждаемых из паровой фазы в вакууме. *Современная электрометаллургия*, 2, 19–22. <https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/sem/2011/02/05>

5. Kurapov Yu.A., Romanenko S.M., Didikin G.G., Oranskaya E.I. (2017) Controllable synthesis of iron oxide nanoparticles in porous NaCl matrix. *Materials Research Express*, 4(3), 035031. doi.org/10.1097/01.rli.0000221321.90261.09
6. Патон Б.С., Мовчан Б.О., Курапов Ю.А., Яковчук К.Ю. (2010) Спосіб одержання наночастинок системи метал–кисень із заданим складом електронно-променевим випарюванням і конденсацією у вакуумі. Україна, Пат. 92556 [in Ukrainian]. <http://base.ukrpatent.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=151646>
7. Гречанюк М.І., Осокин В.О., Афанасьев И.Б. та ін. (2002) Спосіб отримання пористих матеріалів. Україна, Пат. 46855.
8. Grechanyuk N.I., Osokin V.A., Grechanyuk I. N. et al. (2006) Composite materials on base of copper and molybdenum condensed from vapor phase, for electric contacts. Part 2. Fundamentals of electron beam technology for producing materials for electric contacts. *Advances in Elektrometallurgy*, 2, 8–17.
9. Осокин В.А., Курапов Ю.А., Борещкий В.В. и др. (2021) Получение наночастиц Fe, Cu, Ag в матрице NaCl на вращающейся подложке, методом EB-PVD. *Тези допов. міжнар. конф. «Сучасні технології з'єднання матеріалів»*. Лобанов Л.М. (ред.). Київ, Міжнародна Асоціація «Зварювання». <https://patonpublishinghouse.com/proceedings/stzm2021.pdf>
10. Movchan B.A. (2006) Inorganic materials and coating produced by EBPVD. *Surf. Eng.*, 22, 35–46.
11. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. (1969) Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония. *Физика металлов и металловедение*, 28(4), 653–660.
12. Kurapov Y.A., Vazhnichaya E.M., Litvin S.E. et al. (2019) Physical synthesis of iron oxide nanoparticles and their biological activity in vivo. *SN Applied Sci.*, 1(1), 1–102. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0110-z>
13. Kurapov, Yu.A., Movchan, B.A., Litvin, S.E. et al. (2011) Effect of iron concentration on the adsorptive capacity of iron oxide nanoparticles in the porous NaCl matrix in relation to atmospheric oxygen. *Advances in Electrometallurgy*, 9(1), 29–32. <http://pwi-scientists.com/pdf/journals/aiem201101.pdf>

### References

1. Salata, O.V. (2004) Applications of nanoparticles in biology and medicine. *J. of Nanotechnology*, 2, 3–8. <http://www.nanobiotechnology.com/content/2/1/3>
2. Movchan, B.A., Kurapov, Yu.A., Didikin, G.G. et al. (2011) Regulation of composition and structure of Fe–O system nanoparticles in electron beam evaporation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Poroshkovaya Metallurgiya*, 50(3–4), (478), 56–63 [in Russian]. doi.org/10.1007/s11106-011-9314-0.
3. Kurapov, Yu.A., Litvin, S.E., Romanenko, S.M. (2013) Structure and thermal stability of Ti–NaCl condensates deposited from the vapour phase in vacuum. *Nanostructured Materials Sci.*, 1, 55–62. [http://www.materials.kiev.ua/science/edition\\_view.jsp?id=2](http://www.materials.kiev.ua/science/edition_view.jsp?id=2)
4. Kurapov, Yu.A., Litvin, S.E., Didikin, G.G., Romanenko, S.M. (2011) Structure of two-phase condensates Cu–NaCl deposited from vapor phase in vacuum. *Sovrem. Elektrometall.*, 2, 19–22 [in Russian]. <https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/sem/2011/02/05>
5. Kurapov, Yu.A., Romanenko, S.M., Didikin, G.G., Oranskaya, E.I. (2017) Controllable synthesis of iron oxide nanoparti-



- cles in porous NaCl matrix. *Materials Research Express*, 4(3), 035031. doi.org/10.1097/01.rli.0000221321.90261.09
6. Paton, B.E., Movchan, B.O., Kurapov, Yu.A., Yakovchuk, K.Yu. (2010) *Method of producing of metal-oxygen system nanoparticles with specified composition by electron beam evaporation and condensation in vacuum*. Pat. 92556, Ukraine [in Ukrainian]. <http://base.ukrpatent.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=151646>
  7. Grechanyuk, M.I., Osokin, V.O., Afanasiev, I.B. et al. (2002) *Method of producing of porous materials*. Pat. 46855, Ukraine [in Ukrainian].
  8. Grechanyuk, N.I., Osokin, V.A., Grechanyuk, I. N. et al. (2006) Composite materials on base of copper and molybdenum condensed from vapor phase, for electric contacts. Pt 2: Fundamentals of electron beam technology for producing materials for electric contacts. *Advances in Electrometallurgy*, 2, 8–17.
  9. Osokin, V.O., Kurapov, Yu.A., Boretsky, V.V. et al. (2021) Producing of Fe, Cu, Ag nanoparticles in NaCl matrix on rotating substrate by EB-PVD method. In: *Abstr. of Pap. of Int. Conf. on Modern Technologies of Joining of Materials*. Ed. by L.M. Lobanov. Kyiv, IAW [in Russian]. <https://patonpublishinghouse.com/proceedings/stzm2021.pdf>
  10. Movchan, B.A. (2006) Inorganic materials and coating produced by EBPVD. *Surf. Eng.*, 22, 35–46.
  11. Movchan, B.A., Demchishin, A.V. (1969) Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 28(4), 653–660 [in Russian].
  12. Kurapov, Y.A., Vazhnichaya, E.M., Litvin, S.E. et al. (2019) Physical synthesis of iron oxide nanoparticles and their biological activity in vivo. *SN Applied Sci.*, 1(1), 1–102. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0110-z>
  13. Kurapov, Yu.A., Movchan, B.A., Litvin, S.E. et al. (2011) Effect of iron concentration on the adsorptive capacity of iron oxide nanoparticles in the porous NaCl matrix in relation to atmospheric oxygen. *Advances in Electrometallurgy*, 9(1), 29–32. <http://pwi-scientists.com/pdf/journals/aiem201101.pdf>

### RECEIVE Fe-BASED NANOPARTICLES IN A NaCl MATRIX BY EB-PVD ON A ROTATING SUBSTRATE

Yu.A. Kurapov, V.O. Osokin, G.G. Didikin, L.A. Krushynska, S.Ye. Lytvyn, V.V. Boretskyi  
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

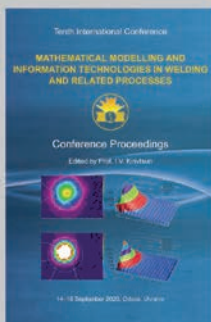
The results of the peculiarities of the formation of the microlayer structure of the NaCl–Fe composite and the possibility of obtaining iron nanoparticles of different sizes on a rotating substrate by EB-PVD with a peripheral relative to the axis of rotation of the substrate location of sources of evaporating materials. It is shown that the thickness of the layers is determined by the speed of rotation of the substrate. It was found that iron nanoparticles in the matrix of sodium chloride are in the form of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide. Ref. 13, Tabl. 7, Fig. 8.

*Key words:* electron beam evaporation; condensation; EB-PVD; composite; nanoparticles; iron oxide; phase composition

Надійшла до редакції

#### НОВА КНИГА

**Математичне моделювання та інформаційні технології в зварюванні та споріднених процесах:** Зб. праць X міжнар. конф. / Під ред. проф. І.В. Кривцуна. — Київ: Міжнародна Асоціація «Зварювання», 2021. — 88 с. Електронне видання — <http://patonpublishinghouse.com/proceedings/mmw2020.pdf>.



У збірнику представлені доповіді X міжнародної конференції «Математичне моделювання та інформаційні технології в зварюванні та споріднених процесах» (14–18 вересня 2020 р., м. Одеса, Україна), в яких відображені досягнення за останні роки в області математичного моделювання фізичних явищ, що протікають при зварюванні, наплавленні і інших споріднених процесах. Авторами доповідей є відомі вчені і фахівці з України та Великобританії. Для наукових і інженерно-технічних працівників, зайнятих в області зварювання, різання, наплавлення, пайки, нанесення захисних покриттів і інших споріднених процесів.

Збірники десяти конференцій ММІТWRP за 2002–2020 рр. знаходяться у відкритому доступі на сайті Видавничого дому «Патон»: <http://patonpublishinghouse.com/rus/proceedings/mmw>.



**Електронно-лучевая сварка. Технологии. Оборудование. Материалы:** Сб. статей под ред. чл.-кор. НАН Украины В.М. Нестеренкова. — Институт электро-сварки им. Е.О. Патона НАН Украины, 2021. — 390 с.

Замовлення на книги прохання надсилати до редакції журналу.

Тел.: (044) 200-82-77, E-mail: journal@paton.kiev.ua