

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ВІДПАЛУ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ NaCl–Fe, ОТРИМАНИХ СПОСОБОМ EB-PVD

В.О. Осокін, Г.Г. Дідікін, О.В. Горностай, В.В. Грабін, В.В. Борецький

ІЕЗ ім. Е.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: valent2002@ukr.net

Способом електронно-променевого осадження з парової фази у вакуумі отримано мікрошарові композиційні матеріали, що містять нанорозмірні частинки оксидів заліза. Показано, що відпал у вакуумі і на повітрі при температурі 350 і 650 °С позитивно впливає на процеси фазоутворення та розмір частинок одержаних матеріалів. Структурні дослідження та фазовий аналіз після відпалу у вакуумі і на повітрі мікрошарових композиційних матеріалів NaCl–14 мас. % Fe при температурі 350 °С виявили процес росту кристалітів в шарах з середнім розміром 13 і 6 нм відповідно і окислення металеві складової шарів заліза до магнетиту Fe₃O₄. При подальшому нагріванні до 650 °С у вакуумі середній розмір кристалітів магнетиту Fe₃O₄ виріс до 34 нм, а при відпалі на повітрі відбувається доокислення магнетиту Fe₃O₄ в гематит α-Fe₂O₃ з середнім розміром кристалітів 46 нм. Дослідженнями DLS-методом середнього розміру та розподілу наночастинок оксидів заліза в колоїдних системах Fe₃O₄(Fe₂O₃)–H₂O при температурах 25, 40, 60 і 80 °С встановлено моноmodalний розподіл нанорозмірних частинок за розмірами з максимумом на кривій розподілу, значення якого залежить від температури вимірювання та стану зразка. Бібліогр. 4, табл. 3, рис. 8.

Ключові слова: спосіб EB-PVD, мікрошарові композитні матеріали NaCl–Fe, мікроструктура, фазовий склад, наночастинок, оксид заліза, відпал у вакуумі і на повітрі

Вступ. Фізичне осадження з парової фази (EB-PVD) — процес, в якому матеріали, попередньо переведені в газоподібний стан за допомогою електронно-променевого випаровування у вакуумі з подальшою конденсацією парового потоку на підкладку, слід розглядати як один з методів сучасної нанотехнології і здатен конкурувати з відомими методами синтезу наночастинок (НЧ). Отримання мікрошаруватих композиційних матеріалів (МШКМ) NaCl–Fe способом EB-PVD на підкладці, що обертається, виявило, що залізо перебуває у вигляді НЧ оксидів заліза — магнетиту Fe₃O₄ у матриці NaCl [1]. Результати термічного розкладу оксидів заліза при високотемпературному відпалі на повітрі конденсатів композиції Fe–NaCl, отриманих на нерухомій підкладці визначили, що змінюючи температуру, середовище і тривалість відпалу, можна створювати різні фазові комбінації НЧ оксидів заліза [2].

Мета роботи — дослідження впливу термообробки на структуру і склад МШКМ NaCl–Fe на підкладці, що обертається, для одержання НЧ оксидів заліза методом термічного відпалу в вакуумі і на повітрі.

Техніка експерименту. Вважалося, що спільне випаровування компонентів Fe і NaCl з окремих джерел повинно приводити до утворення пористого матеріалу NaCl з НЧ оксидів заліза. В дійсності

двійні системи солі та заліза, які мають відмінності пружності парів, утворюють МШКМ NaCl–Fe на підкладці, що обертається, і залежать від параметрів технологічного процесу їх одержання. Технологічна схема отримання МШКМ NaCl–Fe з периферичним відносно осі обертання підкладки розташуванням тиглів для випаровування вихідних матеріалів одержала декілька змін: відстань від тиглів до підкладки рівнялась $L = 300$ мм, температура підкладки $T_n \sim 50$ °С, а швидкість обертання підкладки дорівнювала $V_n = 35$ об·хв⁻¹ (рис. 1) [3]. За вказаною технологічною схемою були отримані МШКМ NaCl–14 мас. % Fe товщиною 230 ± 10 мкм.

Матеріали і методика досліджень. Дослідження проводили на відокремлених від підкладки зразках МШКМ. Схема відбору зразків на підкладці діаметром 400 мм, що обертається, представлена на рис. 2. Зразкам 1, 2, 3, 4 відповідають ділянки, що різняться за радіусом від краю підкладки.

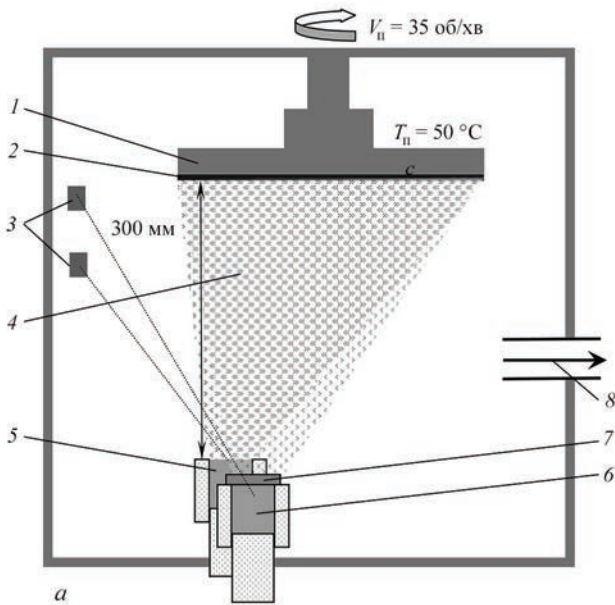
Мікроструктуру зразків вивчали на поперечних (у напрямку конденсації) відколах за допомогою растрової електронної мікроскопії CamScan 4D.

Для визначення елементного складу відколів МШКМ використовували мікроаналізатор рентгеноспектральний (приставка EDX до мікроскопа CamScan 4D). Для обробки результатів застосову-

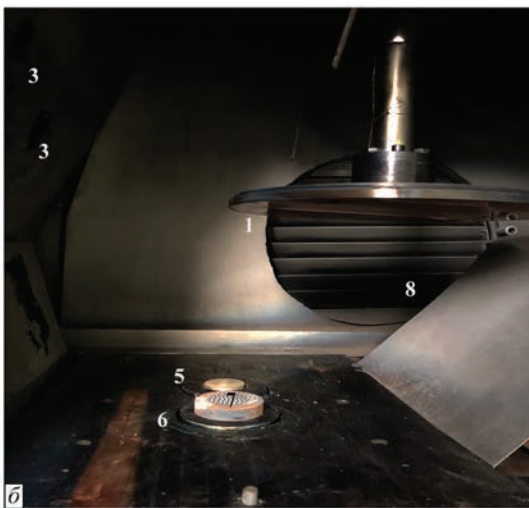
В.О.Осокін — <https://orcid.org/0000-0002-0632-7739>, Г.Г.Дідікін — <https://orcid.org/0000-0002-9268-5072>,

О.В. Горностай — <https://orcid.org/0000-0003-4961-7397>, В.В. Грабін — <https://orcid.org/0009-0008-1437-7243>,

В.В. Борецький — <https://orcid.org/0009-0009-2417-7306>



а



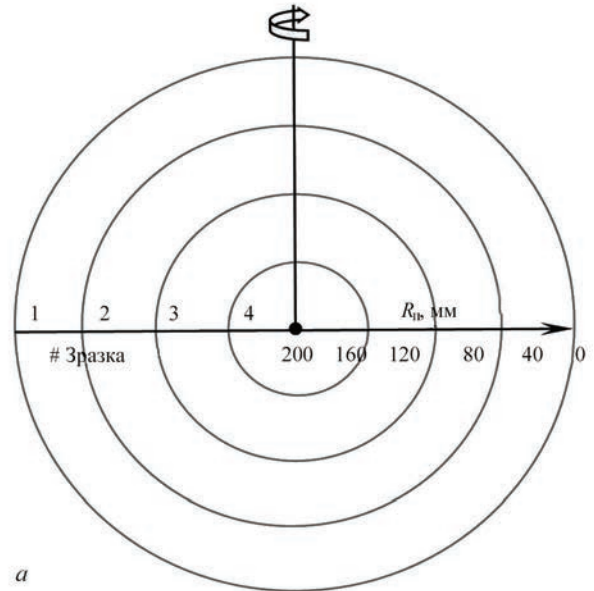
б

Рис. 1. Технологічна схема (а) та електронно-променева установка UE-150 (б) для отримання МШКМ NaCl–14 мас. % Fe методом EB-PVD: 1 — підкладка; 2 — МШКМ NaCl–Fe; 3 — електронно-променеві нагрівачі; 4 — пара; 5 — Fe; 6 — NaCl; 7 — реактор; 8 — вакуумний насос

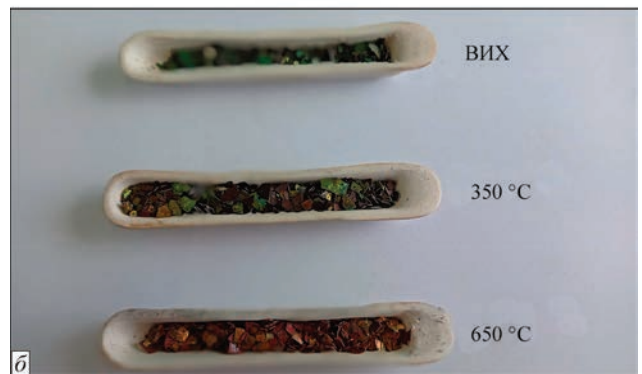
вали програму INCA-200 Energy, похибка вимірювань становила $\pm 0,3\%$.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у відфільтрованому CoK_α випромінюванні при геометрії зйомки по Бреґ–Брентано в кутовому інтервалі $10...85^\circ$. Результати записані у цифровому форматі $2\theta^\circ$ — $I, \text{с}^{-1}$. Середній розмір кристалітів оцінювали за рівнянням Шеррера.

Визначення розміру наночастинок оксидів заліза DLS-методом в колоїдних системах (КС). Для приготування КС $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ використовували зразки МШКМ NaCl–14 мас. % Fe — вихідний і після відпалу на повітрі за температури 350 і 650 °C. Попередньо зразки подрібнювали в ступці. Порцію подрібненого порошку поміщали



а

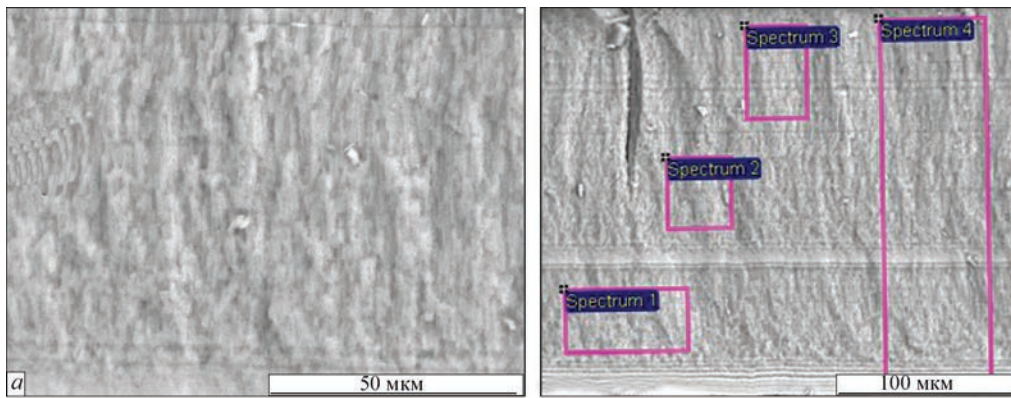


б

Рис. 2. Схема відбору зразків KM Fe–NaCl на підкладці, що обертається, (а) і зразки МШКМ NaCl–14 мас. % Fe вагою по 2 г в корундових тиглях після відпалу (б)

в скляну посудину, додавали дистильованої води, отриману суміш перемішували і давали відстоятися. Після осадження частинок на дно склянки, до отримання прозорого стовпа рідини над осадою зливали чисту рідину, залишивши сирий осад. Виконували 4-х кратне промивання. У результаті на дні склянки залишалася магнітна складова — наночастинок оксиду заліза, інколи з НЧ чистого заліза. Отриманий осад висушували і склад його аналізували на приладі «Philips Analytical X-Ray». Як правило, у відмитому матеріалі NaCl не виявлялися. Відмитий від солі осад використовували для отримання КС $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Результати досліджень. Структурні дослідження та фазовий аналіз. Вихідна структура МШКМ NaCl–14 мас. % Fe (рис. 3, а) характеризується розмитою границею стовпчастих кристалітів, орієнтованих в напрямку, перпендикулярному поверхні підкладки. Стовпчасти кристаліти складаються з пористих шарів солі і заліза, що чергуються. Слабо виражені пористі шари NaCl і Fe пересікаються з границями кристалітів і орієн-



Спектр	Елементний склад, мас. %			
	Na	Cl	Fe	O
1	29,50	41,90	12,30	15,78
2	27,99	40,58	15,17	16,26
3	30,39	43,50	10,87	15,24
4	29,20	40,27	14,25	16,28

б

Рис. 3. Мікроструктура поперечного відколу (а) та елементний склад (б) МШКМ NaCl–14 мас. % Fe

товані паралельно поверхні підкладки. В області перетину пористих шарів з границями стовпчастих кристалітів відбувається руйнування металевих шарів на частинки в сольові матриці. В МШКМ NaCl–14 мас. % Fe вміст металевої фази РФА фіксується ~ 1 мас. %. Очевидно, що розмір отриманих частинок фаз оксидів заліза перебуває за межами чутливості використаного методу. Слід відмітити, що зразки виявилися рентгеноаморфними, що утруднювало фазовий аналіз.

Розподіл елементного складу поперечного відколу МШКМ NaCl–14 мас. % Fe показав відносну рівну величину елементів Na, Cl, O по товщині композиційного матеріалу. Середній відсоток заліза (спектр 4, рис. 3) дорівнює 14,25 %, кисню — 16,28 %. Відомо, що висока адсорбційна здатність до кисню властива наночастинкам малих розмірів [4]. Величина відношення атомарної частки кисню до атомарної частки заліза знижується зі збіль-

шенням температури відпалу і концентрації заліза в композитах системи NaCl–Fe (рис. 4).

Рентгеноструктурні дослідження фазового складу МШКМ NaCl–14 мас. % Fe проводили методом порошкової рентгенівської дифракції після відпалу в вакуумі та на повітрі при 350 і 650 °С. Отримані дані наведені в табл. 1. Приклади рентгенівських спектрів зразків відповідно таблиці наведено на рис. 5.

Оскільки при вакуумному відпалі (експерименти проводили в вакуумі $5 \cdot 10^{-3}$ Па) видаляється газоподібна волога і кисень за рахунок температури нагріву зразків, прискорюється процес утворення магнетиту Fe₃O₄. Встановлено, що в залежності від температури відпалу 350 і 650 °С проходить процес рекристалізації зерна з середнім розміром приросту кристалітів з 13 до 34 нм, при цьому збільшується вміст кристалічної фази Fe₃O₄ з 6 до 22 мас. %. Інших фаз в досліджуваних зразках не виявлено.

Структурні дослідження після відпалу на повітрі МШКМ NaCl–14 мас. % Fe при 350 °С показали процес росту кристалітів і окислення металевої складової шарів заліза магнетиту Fe₃O₄ розміром до 6 нм, а шари NaCl, які мають внутрішню пористу структуру, складаються з кристалітів розміром 32 нм. При подальшому нагріванні при 650 °С за рахунок фізично адсорбованого кисню відбувається окислення магнетиту Fe₃O₄ в гематит α-Fe₂O₃.

Певний вклад вносять рекристалізація більшого зерна і спікання зразків між собою. Це підтверджується тим, що після вилучення з печі зразки мали вигляд спечених і були червоного

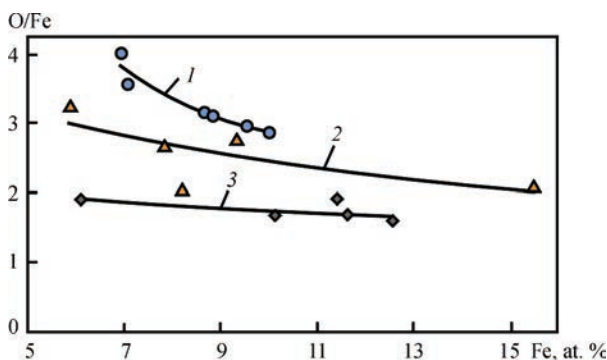
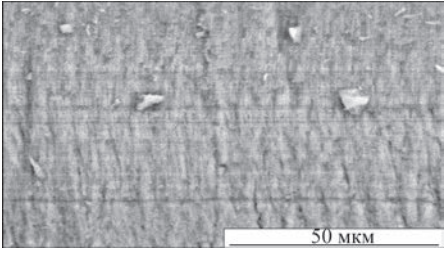
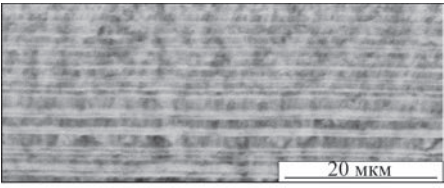
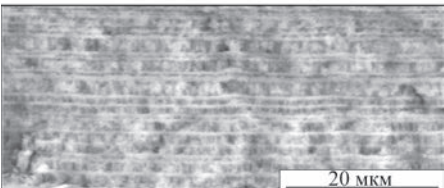
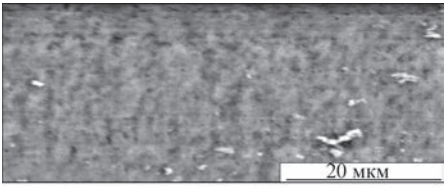
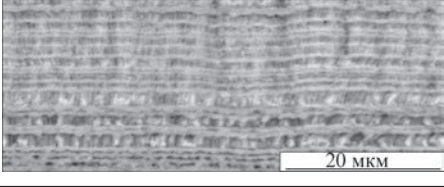


Рис. 4. Залежність відношення ат. % O/ат. % Fe від температури відпалу на повітрі і концентрації заліза в конденсації NaCl–Fe: 1 — вихідний; 2 — 350 °С, 30 хв; 3 — 650 °С, 30 хв

Таблиця 1. Структура та фазовий склад МШКМ NaCl–14 мас. % Fe: вихідний (а), після відпалу при температурі 350 (б) та 650 °С (в)

Структура	Фазовий склад	Середній розмір кристалітів, нм	Вміст кристалічної фази, мас %
	Вихідний		
	NaCl JCPDS#75-306 Слиди Fe ₃ O ₄ JCPDS#88-315	29 –	99 1
<i>a</i>			
 	Вакуум		
	NaCl JCPDS#75-306 Fe ₃ O ₄ JCPDS#88-315	33 13	94 6
	Повітря		
	NaCl JCPDS#75-306 Fe ₃ O ₄ JCPDS#88-315	32 6	96 4
<i>б</i>			
 	Вакуум		
	NaCl JCPDS#75-306 Fe ₃ O ₄ JCPDS#88-315	37 34	78 22
	Повітря		
	NaCl JCPDS#75-306 α -Fe ₂ O ₃ JCPDS#79-1741	46 –»–	80 20
<i>в</i>			

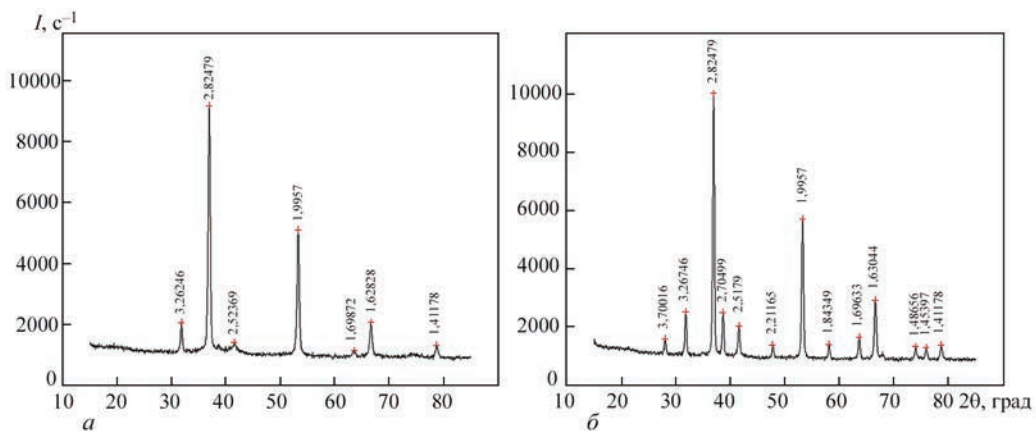


Рис. 5. Рентгенівські спектри зразків МШКМ NaCl–14 мас. % Fe, одержаних після відпалу на повітрі: *a* — 350; *б* — зразки червоного кольору, 650 °С

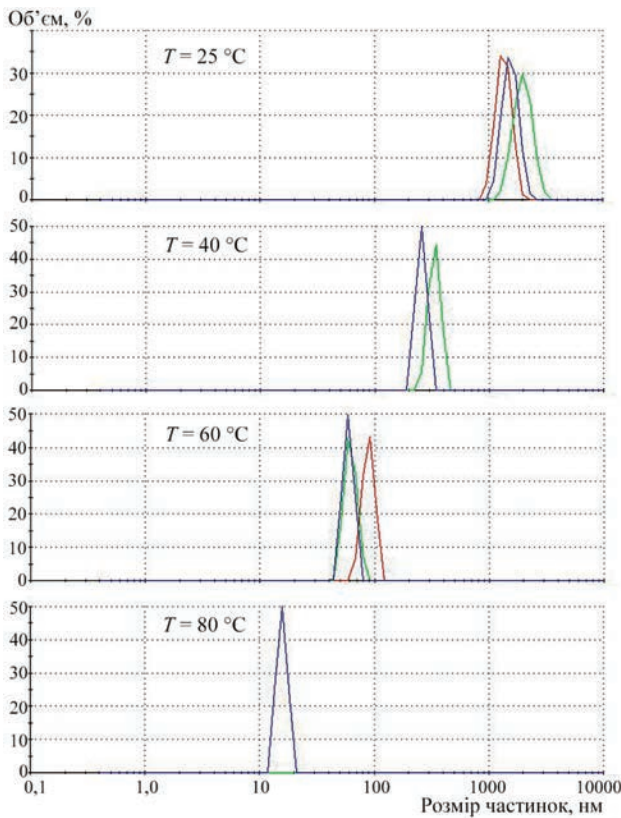


Рис. 6. Розподіл частинок Fe_3O_4 за розмірами в колоїдній системі $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ при вказаних температурах вимірювань

кольору (рис. 2, б). В результаті відпалу на повітрі отриманих МШКМ $\text{NaCl}-14$ мас. % Fe спостерігається фазовий перехід металевих шарів заліза $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, який відбувається з процесами рекристалізації і росту зерна NaCl , що підтверджується результатами РФА.

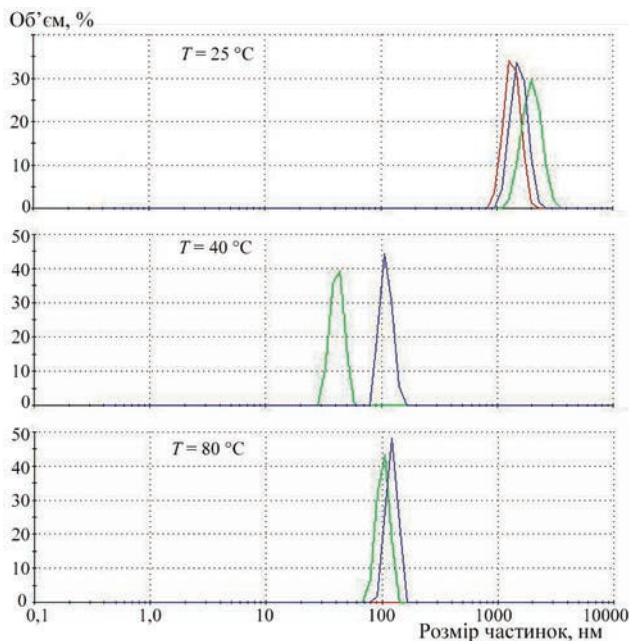


Рис. 7. Розподіл частинок Fe_3O_4 (350 °C, 30 хв) за розміром в колоїдній системі $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ при вказаних температурах вимірювань

Розмір частинок оксидів заліза в колоїдних системах (КС). На рис. 6–8 і в табл. 2 приведені результати розподілу НЧ оксидів заліза в досліджуваних зразках КС $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{H}_2\text{O}$ в процесі вимірювання при температурах 25, 40, 60 и 80 °C з метою збільшення ступенів диспергування частинок в досліджуваних зразках КС (нагрівання зразків виконували у кварцовому кюветі). Для контролю результатів вимірів на кожному зразку виконували не менше трьох вимірювань. У DLS-методі основні параметри, що характеризують розподіл частинок за розмірами, це середній гідродинамічний діаметр частинок ($Z\text{-Ave}$) і індекс полідисперсності (PdI) — безрозмірна величина, що характеризує ширину розподілу (цей параметр чутливий до присутності в пробі агрегатів). Для монодисперсних зразків параметр PdI не перевищує 0,1.

Всі зразки мали мономодальний розподіл частинок по розмірам з максимумом на кривій розподілу (характеристичне середнє значення розміру частинок), що лежить в певному діапазоні в залежності від температури вимірювання і стану зразка — вихідний чи після т/о (рис. 6–8, табл. 2). Велике значення ширини розподілу ($PdI \geq 0,252$) свідчить про присутність в дисперсії агломератів частинок різного розміру. Максимальна частка частинок представлена фракціями $d 15 + d 58...90$ нм (вихідний зразок), $d 42 + d 103...131$ нм (відпал при 350 °C) та $d 24...37 + d 156...210$ нм (відпал при 650 °C). Найбільш дрібні частинки мали розмір близько 12...20 нм. Представлені на рис. 6–8 і в

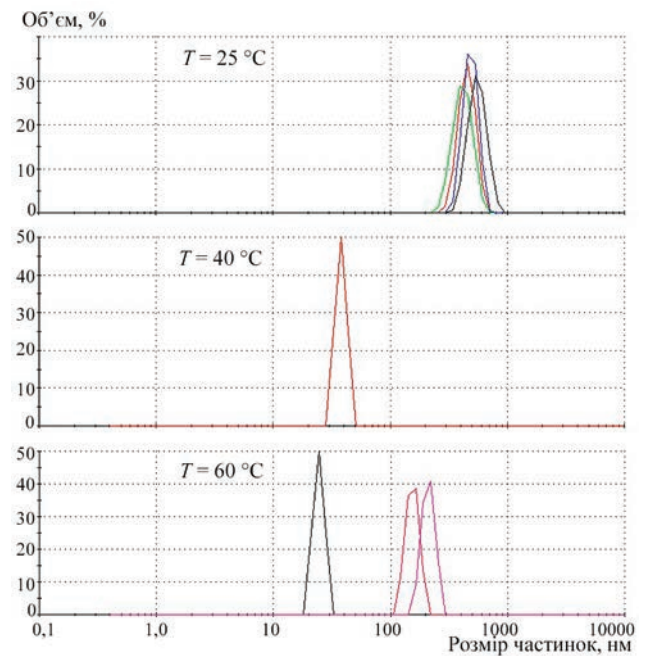


Рис. 8. Розподіл частинок Fe_2O_3 (650 °C, 30 хв) за розміром в колоїдній системі $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ при вказаних температурах вимірювань

Таблиця 2. Діапазон розмірів та середній розмір частинок Fe_3O_4 та Fe_2O_3 в $KC H_2O-Fe_{3(2)}O_{4(3)}$

Стан зразка	Температура вимірювань, °C			
	25	40	60	80
	Діапазон розмірів і середній розмір частинок, нм			
Вихідний	825...3580 1327, 1519, 1926	190...459 255, 329,8	44...122 88,8, 62,4, 58,7	11,7...21,0 15,7
350 °C, 30 хв, повітря	825...2669 1364, 1581, 1739	28,2...58,8 41,9 78,8...164,2 110,1	–	68,1...164,2 102,7, 131,4
650 °C, 30 хв, повітря	220...999,6 443,3, 456,4, 401,0, 480,1, 544,0	28...50 37,8	105,7...295,3 155,6, 210,1 18,2...32,7 24,4	–

Таблиця 3. Оціночні показники якості диспергування порошків $Fe-NaCl$ в $KC H_2O-Fe_{3(2)}O_{4(3)}$

Стан зразка	Температура вимірювань, °C							
	25		40		60		80	
	Z-Ave	PdI	Z-Ave	PdI	Z-Ave	PdI	Z-Ave	PdI
Вихідний	2219	0,508	3469	1,0	4768	1,0	1,976e ^d	0,681
	2700	0,378	3035	→–	5083	→–		
	2712	0,219	3682	→–	5027	→–		
350 °C, 30 хв, повітря	2632	0,108	5074	1,0	–	–	3418	1,000
	2241	0,413	4233	→–			2354	→–
	3294	0,286		–				–
650 °C, 30 хв, повітря	1031	0,711			6907	1,000	–	–
	1206	0,905			3690	→–		
	1039	0,784			2313	0,879		
	2014	0,922	5220	1,0				
	1496	0,841						
	1017	0,584						

табл. 2, 3 результати показують, що нагрівання досліджуваних зразків призводить до диспергування порошків. Для дисперсій зразків при температурах KC від 25 до 80 °C параметри Z-Ave і PdI мали високі значення і розкид, що характеризує зразки як полідисперсні з присутністю агрегатів.

Висновки

1. Експериментально способом EB-PVD були отримані МШКМ $NaCl-14$ мас. % Fe товщиною 230 ± 10 мкм.

2. Встановлено, що при вакуумному відпалі 350 і 650 °C проходить процес рекристалізації зерна на кристалічній фазі Fe_3O_4 .

3. Внаслідок відпалу на повітрі 350 і 650 °C відбувається окислення магнетиту Fe_3O_4 в гематит

$\alpha-Fe_2O_3$. Спостерігається фазовий перехід металевих частинок заліза $Fe \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$. Спікання і окислення частинок до $\alpha-Fe_2O_3$ відбувається при 650 °C.

4. Встановлено полідисперсність досліджуваних зразків з присутністю агрегатів наночастинок різного розміру.

5. Максимальна частка частинок представлена фракціями $d 15 + d 58...90$ нм (вихідний зразок), $d 42 + d 103...131$ нм (відпал при 350 °C) і $d 24...37 + d 156...210$ нм (відпал при 650 °C). Найбільш дрібні частинки мали розмір близько 12...20 нм.

Список літератури/References

1. Osokin, V.O., Stel'makh, Ya.A., Kurapov, Yu.A. et al. (2020) Features of oxidation and annealing of iron nanoparticles, ob-

- tained by the EB-PVD method on a rotating substrate. *J. of Nano- and Electronic Physics*, 12(4), 04001-1–04001-8. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\)2020.04008](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4)2020.04008)
2. Litvin, S.E., Kurapov, Yu.A., Vazhnichaya, E.M. et al. (2020) EB-PVD synthesis of iron oxide nanoparticles and their biological activity. *Suchasna Elektrometalyrhuya*, 3, 54–61. <https://doi.org/10.37434/sem2020.03.08>
 3. Kurapov, Yu.A., Osokin, V.O., Didikin, G.G. et al. (2021) Producing Fe-based nanoparticles in Na–Cl matrix by the method of EB-PVD on a rotating substrate. *The Paton welding J.*, 2, 41–48. DOI: <https://doi.org/10.37434/tpwj2021.12.07>
 4. Klabunde, K., Sergeev, G.V. (2013) *Nanochemistry*. Elsevier, 2nd Ed. <https://www.elsevier.com/books/nanochemistry/klabunde/978-0-444-59397-9>

FEATURES OF THE INFLUENCE OF ANNEALING
OF NaCl–Fe COMPOSITE MATERIALS PRODUCED BY EB-PVD

V.O. Osokin, G.G. Didikin, O.V. Gornostai, V.V. Grabin, V.V. Boretsky
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: valent2002@ukr.net

Microlayer composite materials (MLCMs) containing nanosized particles (NPs) of iron oxides were produced by electron beam vapor deposition (EB-PVD) in a vacuum. It is shown that annealing in vacuum and in air at 350 and 650 °C has a positive effect on the phase formation processes and particle size of the produced materials. Structural studies and phase analysis after vacuum and air annealing of NaCl–14 wt.% Fe MLCM at 350 °C revealed the process of crystallite growth in the layers with an average crystallite size of 13 nm and 6 nm, respectively, and of oxidation of the metal component of iron layers to Fe₃O₄ magnetite. Upon further heating to 650 °C in a vacuum, the average crystallite size of Fe₃O₄ magnetite increased to 34 nm, and during annealing in air, Fe₃O₄ magnetite was further oxidized to α-Fe₂O₃ hematite with an average crystallite size of 46 nm. The DLS study of the average size and distribution of iron oxide nanoparticles in colloidal systems Fe₃O₄(Fe₂O₃)–H₂O at temperatures of 25, 40, 60, and 80 °C revealed a monomodal distribution of the LFs by size with a maximum on the distribution curve, the value of which depends on the measurement temperature and the state of the sample. 4 Ref., 3 Tabl., 8 Fig.

Keywords: EB-PVD method, NaCl–Fe microlayer composite materials, microstructure, phase composition, nanoparticles iron oxide, annealing in vacuum and air

Отримано 05.08.2025

Отримано у переглянутому вигляді 17.09.2025

Прийнято 05.11.2025

