

На правах рукопису

**ХВОРОВ Михайло Михайлович**

**ФРАКТАЛЬНА СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ  
КОЛОЇДНИХ МЕТАЛІВ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ  
МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

**СПЕЦІАЛЬНІСТЬ: 02.00.11—колоїдна та мембранна хімія**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора хімічних наук**

**Київ-1993**

ЛВ 27. 190

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В.Думанського Академії наук України

Офіційні опоненти :

Доктор хімічних наук, професор	Гуль В.Є.
Доктор технічних наук, професор	Ковальченко М.С.
Доктор хімічних наук, професор	Дейнега Д.Ф.

Провідна установа : Санкт-Петербурзький технологічний  
інститут

Захист відбудеться "31" ТРАВНЯ 1993 р. о 10<sup>00</sup> год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.016.55.01  
в інституті колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського  
АН України за адресою :  
252680, Київ-180, проспект Вернадського, 42.  
З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці  
ІКХХВ ім.А.В. Думанського АН України.

Автореферат розсланий 28 квітня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради *Владислав* Б.Ю. Корнілович .

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00803163 (L)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Однією з найважливіших задач колоїдної хімії металів є вивчення закономірностей, що пов'язують фізико-хімічні характеристики високодисперсних металевих частинок та композицій з ними (магнітні, тепло- та електрофізичні властивості, механічні та оптичні характеристики, корозійна стійкість) з їх структурними показниками, дисперсним складом, хімією поверхні, параметрами технологічних режимів одержання. Так, для високодисперсних феромагнітних металевих частинок актуальними є питання вивчення природи висококоерцитивного стану, доменної та субдомєнної структур.

При дослідженні властивостей колоїдних металевих частинок в діелектричній, наприклад, полімерній матриці, виникають задачі нахождення закономірностей формування струмопровідних об'ємних структур як по класичним моделям, що засновані на використанні поняття того чи іншого пакування моно- або полідисперсних частинок правильної форми, так і за допомогою сучасних теорій протікання та фракталів. Актуальність теми дисертації обумовлена в цьому зв'язку переходом сучасної колоїдної хімії до вивчення неупорядкованих або не добре впорядкованих систем.

Майже всі матеріали, за винятком монокристалів, виявляються в тому чи іншому розумінні неупорядкованими, але відомості про їх структуру досить обмежені. Лише недавно було розроблено методи вивчення випадкових та хаотичних структур, моделі, що пов'язують їх характеристики з умовами формування. Фрактальна геометрія та фізична хімія фрактальних об'єктів відносяться до найефективніших сучасних підходів у дослідженні неупорядкованих чи хаотичних систем, оскільки вони кількісно враховують випадковість та дозволяють вивчати такі типові хаотичні системи, як полімери, пористі та композиційні матеріали, спресовані чи спечені порошки.

Мета дисертації полягає в розробці нових теоретичних положень щодо закономірностей формування основних фізико-хімічних характеристик колоїдних металів, які утворюють структури з фрактальною геометрією як при їх одержанні методами термохімічної та електрохімічної кристалізації, так і в процесах агрегації та асоціації в порошках та матрицях різної природи.

Задача дисертаційної роботи - комплексне експериментальне обґрунтування розроблених теоретичних положень та встановлення зв'язку

комплексу властивостей колоїдних металевих частинок з їх просто-  
ровою та кристалічною структурою, хімічною природою поверхні,  
деякими технологічними параметрами процесу їх кристалізації.

Положення, що виносяться на захист.

1. Загальний системний підхід та масштабна класифікація "влас-  
тливостей" металевих колоїдних частинок та композиційних систем на  
їх основі.

2. Результати експериментальних досліджень гранулометричних ха-  
рактеристик колоїдних металевих частинок, одержаних термо- та  
електрохімічними засобами, та кореляційних зв'язків таких харак-  
теристик з параметрами розподілу агрегатів металевих частинок у  
полімерних матрицях.

3. Результати експериментальних досліджень магнітних властивос-  
тей скомпактованих феромагнітних порошків.

4. Розробка положення про фрактальну структуру агрегатів металевих  
частинок в полімерних матрицях та її параметри.

5. Дані експериментальних досліджень магнітних властивостей  
текстурованих феромагнітних частинок у матриці гелю.

6. Уявлення про фрактальну структуру високодисперсних дендритних  
металевих частинок. Ієрархія моделей фрактальної структури високо-  
дисперсних дендритів (лінійна, площинна, об'ємна) та засіб розрахун-  
ку параметрів фрактальної структури високодисперсних дендритів.

7. Результати досліджень магнітної структури магнітотвердих ко-  
лоїдних частинок феромагнетиків у моделях фрактальних ланцюжків.

8. Результати експериментальних досліджень ефекту Баркгаузена у  
колоїдних металевих феромагнітних частинках.

9. Застосування принципу масштабної класифікації властивостей до  
одержання, прогнозування та аналізу характеристик матеріалів різ-  
ного функціонального призначення на основі колоїдних металів та їх  
композицій.

#### Наукова новизна.

1. Масштабна класифікація властивостей колоїдних металів та  
композиційних матеріалів на їх основі.

Розроблено єдиний системний підхід до складного та багатогранно-  
го поняття "власливості" колоїдних систем на основі високодисперс-  
них металів, заснований на геометричному масштабі тих об'єктів, на  
яких ця "власливості" вивчається експериментально. Розподіл

властивостей таких систем на макроскопічні (I роду), мікроскопічні (II роду) та субмікроскопічні (III роду), внутрішні (а) та зовнішні (б), а також геометричні (1), структурні (2), хімічні (3), фізичні (4) дозволяє ввести деталізацію двадцяти чотирьох варіантів поняття "властивість" таких структурно складних систем та конкретизувати пошук кількісних закономірностей, що пов'язують ці властивості.

2. Фрактальна структура кластерів високодисперсних металевих частинок в полімерних матрицях.

Вперше доведено фрактальний характер структури агрегатів високодисперсних металевих частинок заліза, міді, нікелю в полімерних матрицях та експериментально знайдено величини їх фрактальних розмірностей, що залежать від природи частинок та механізму їх агрегування. Проаналізовано теоретичні моделі утворення фрактальних структур і показано, що експериментальні значення фрактальних розмірностей агрегатів металевих частинок в полімерних матрицях менші, ніж теоретичні у відомих кластер-кластерних моделях і відповідають розширеній реакційно-обмеженій моделі, що враховує можливість силової (наприклад, магнітної диполь-дипольної) взаємодії між частинками перед зіткненням та приєднанням до агрегату-кластеру.

3. Фрактальні моделі структури дендритних металевих частинок.

Високодисперсні металеві частинки дендритної просторової структури, що одержані електролізом у двошаровій ванні, вперше розглянуто як об'єкти з фрактальними властивостями самоподібності та масштабною інваріантністю, що характеризуються величиною дробної фрактальної розмірності. Запропонована ієрархія моделей фрактальної структури анізодіаметричних дендритів регулярної (детермінованої) та випадкової (хаотичної) будови.

Розроблено комп'ютерні моделі фрактальної структури дисперсних частинок та алгоритми розрахунку її параметрів.

4. Магнітна структура металевих феромагнітних дендритів в моделях фрактального ланцюга та багатодоменної стійкої структури.

Проаналізована можливість існування у дендритній колоїдній частинці однодоменної магнітної структури в моделі фрактального ланцюга ультрадисперсних тетраєдрів та знайдено аналітичний вираз для критичної довжини остову дендритної частинки.

Врахування вкладу бокових віток у величину критичного розміру

однодомності високодисперсних частинок заліза приводить до значного зростання критичного розміру в залежності від фактору форми, кількості віток та кута між ними.

Показано існування у колоїдній феромагнітній дендритній частинці з ланцюговою просторовою структурою стабільної багатодомної магнітної структури.

Практичне значення роботи. Основні теоретичні положення роботи та представлені експериментальні результати поглиблюють і розширюють уявлення про фактори, які визначають властивості колоїдних металів та композиційних матеріалів на їх основі. Запропонована в роботі масштабна класифікація властивостей колоїдно-металевих систем дозволяє досліджувати кількісні і якісні характеристики зв'язку між різними типами їх фізико-хімічних характеристик, що може бути використано для цілеспрямованого пошуку і добору композиційних матеріалів з необхідним комплексом властивостей та прогнозування їх.

Розроблено нові засоби підготовки препаратів та апаратура для проведення вимірювань магнітних характеристик феромагнітних поршків і композицій з ними, які дозволяють підвищити інформативність, точність, відтворюваність вимірів і застосовуються в практиці експериментальних досліджень.

Деякі з розроблених композиційних матеріалів на основі колоїдних металів захищені авторськими свідоцтвами і впроваджені в практику.

Апробація роботи. Основні результати роботи представлені на  
- Всесоюзному семінарі "Дисперсні кристалічні порошки у металознавстві", Київ, 1980 р.; Дрогобич, 1989 р.;

- II Всесоюзній нараді "Спектроскопія координаційних сполук", Краснодар, 1982 р.;

- VII Всесоюзній конференції "Механізм релаксаційних явищ у твердих тілах", Воронеж, 1980 р.;

- II Всесоюзній конференції "Фізико-хімія ультрадисперсних систем", Ригв, 1989 р.;

- II Всесоюзних зборах "Приладобудування в області колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки", Івано-Франківськ, 1990 р.;

- Всесоюзному семінарі "Фізико-хімія поверхневих явищ та дисперсних систем", Санкт-Петербург, 1991 р.;

- XVII Міжнародній конференції "Порошкова металургія",

Київ, 1991 р;

- International Conference of Magnetism, ICM-94, Edinburg, England, 1991;

- International Conference of Ferrites, ICF-92, Tokyo, Japan, 1992.

Основні положення дисертації обговорені і здобули позитивну оцінку на наукових конференціях, семінарах та засіданнях Вченої Ради в ІКХХВ ім.А.В.Думанського АН України.

За темою дисертації опубліковано 32 роботи, в тому числі 8 авторських свідоцтв на винаходи.

Структура и обсяг роботи. Дисертація складається з вступу (глава I), п'яти основних глав (глави II - VI), заключення та списку літератури (293 найменування). Робота викладена на 305 аркушах, містить 92 малюнка та 22 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Глава I. Вступ.

Постановка проблеми вивчення закономірностей формування комплексу фізико-хімічних характеристик високодисперсних металів, матеріалів та виробів на їх основі ґрунтується, з одного боку, на необхідності рішення ряду наукових задач, пов'язаних з дослідженнями структури частинок, стану їх поверхні, гранулометрії та пошуком принципово нових підходів при вивчанні властивостей погано впорядкованих систем. Разом з тим, рішення наукових задач повинно сприяти реалізації практичних програм, спрямованих на розробку ряду матеріалів різноманітного функціонального призначення.

Глава 2. Проблема вивчення комплексу фізико-хімічних характеристик колоїдних металів та композиційних матеріалів на їх основі.

Необхідність розробки обґрунтованої класифікації поняття "властивість" металевих порошків колоїдного ступеня дисперсності або композиційних систем на їх основі пов'язана з задачами знаходження кількісних залежностей заданої "властивості" порошку або композиційного матеріалу (механічних міцностних характеристик, електро- або теплопровідності, діелектричної або магнітної проникливості, іншої характеристики загальної провідності) від відповідних "властивостей" окремих компонентів системи.

Принципово важливим є прогнозування та доказ появи якісно нових, неадитивних властивостей матеріалу, не відповідних, або відповідних в значно меншій мірі окремим вихідним елементам.

Відрізняють два типи характеристик складних систем – внутрішні та зовнішні властивості. Внутрішні властивості, на відміну від зовнішніх, не мають кількісної міри і неадитивні в силу свого визначення, наприклад, форма тіла.

Деякі властивості складної системи, наприклад, питома поверхня порошку, виявляються гібридними, що залежать як від якісних, внутрішніх показників окремих частинок (їх форми), так і від кількісних, зовнішніх гранулометричних характеристик.

Масштабна класифікація узагальнених, анізотропних в загальному випадку "властивостей" колоїдно-хімічних систем, наприклад, вискодисперсних металевих порошоків або композиційних матеріалів на їх основі, може бути розроблена, виходячи з масштабу тих об'єктів, на яких ці характеристики вивчають експериментально. Така класифікація містить в собі властивості I роду (макроскопічні), II роду (мікроскопічні) та III роду (субмікроскопічні) і в своєму основному принципі використовує ідею сучасного масштабного підходу, на якій базується, наприклад, теорія фракталів та скейлінгу.

Властивості I роду (макрохарактеристики) вивчають на зразках, розміри яких  $l_1$  великі порівняно з розмірами частинок, що складають порошок або композицію:  $l_1 \gg r$ . До них відносяться електро- та теплопровідність матеріалу, магнітні або механічні властивості.

Властивості II роду (мікрохарактеристики) відносяться до елементів мікроструктури розмірами  $l_2$ , які порівняні з розмірами окремих дисперсних частинок порошку або композиції:  $l_2 \sim r$  – відносно невеликих агрегатів або асоціатів частинок, елементів кристалічної або надмолекулярної структури матриці композиту.

Властивості III роду (субмікрохарактеристики) вивчають на об'єктах, розміри яких  $l_3$  малі порівняльно з розмірами складових елементів мікроструктури:  $l_3 \ll r$ . До таких об'єктів відносяться монокристалічні блоки мозаїки в металевих частинках, окремі домени у феромагнетиках, мікропори, вітки вищих порядків для дендритних частинок, окремі ділянки поверхні частинок, елементи мікроструктури капсулюючих оболонок.

Логічна послідовність викладення матеріалу дисертаційної роботи

заснована на запропонованій масштабній класифікації внутрішніх та зовнішніх властивостей металевих порошків колоїдного ступеня дисності та композиційних матеріалів на їх основі.

Колоїдні частинки заліза та феромагнітних сплавів залізо-кобальт-нікель, залізо-кобальт одержані за методом електрокристалізації у двошаровій електролітичній ванні, а частинки міді, нікелю, свинцю - за методом терморозпаду амінних комплексів солей цих металів в середовищі надлишку ліганду.

Модифікація термохімічного засобу одержання високодисперсних металевих частинок шляхом термолізу амінних комплексів солей міді, нікелю, свинцю, що захищена авторськими свідоцтвами, заснована на попередньому переводі вихідних сполук (перш за все солей органічних або неорганічних кислот, наприклад, карбоксилатів) у координаційні. Це дозволяє знизити енергію внутрішньомолекулярних зв'язків, досягнути підвищення розчинності у сумісних розчинниках та проведення термолізу в оптимальних умовах.

Основними факторами при цьому є наявність зв'язаних у внутрішній координаційній сфері з іоном металу лігандів - потенційних відновлювачів, відносна нескладність синтезу та досягнення мінімально можливих температур та часів терморозпаду. Оптимальними лігандами, що відповідають вказаним вимогам, є аміни та аміноспирти, зокрема, моноетаноламін (МЕА), що мають потенційну можливість внутрішньосферного редокс-розпаду з відновленням центрального іону та одночасним окисленням ліганду при зовнішніх енергетичних діях, наприклад, терморозпаді.

Маршрут реакції термічного розпаду координаційних сполук металів, природа продуктів, що утворюються, та їх співвідношення визначаються, окрем зовнішніх умов, властивостями як металів, так і зв'язаних з ними лігандів у вихідній координаційній сполуці.

Запропоновано новий механізм термолізу, що включає до себе терморозпад координаційної сполуки з структурною перебудовою комплексних іонів на попередніх етапах, паралельним одноелектронним відновленням іону та відщепленням катіон-радикалу. Далі реакція іде шляхом розпаду катіон-радикалу та взаємодії його з зовнішньосферним аніоном, формування комплексу з переносом заряду та утворенням металевої фази і низькомолекулярних органічних залишків.

Обґрунтування напрямку реакції терморозпаду виходить з того,

що в залежності від величини функції Гіббса процесу утворення оксиду  $M_xO_y$  ( $\Delta G_T^0$ ) та окислення органічного залишку киснем ( $\Delta G_C^0$ ) в системі буде утворюватись або вільний метал при від'ємному значенні функції Гіббса реакції відновлення оксиду металу на наступних етапах  $\Delta G_T^0 = \Delta G_C^0 - \Delta G_T^0 < 0$  і  $\Delta G_T^0 > \Delta G_C^0$ , або оксид металу при  $\Delta G_T^0 > 0$  і  $\Delta G_T^0 < \Delta G_C^0$ .

Координаційні сполуки металів, функція Гіббса утворення оксидів яких на один моль кисню білш 200 кДж/моль, можуть бути відновлені до металу (мідь, нікель, свинець, кобальт, кадмій). Координаційні сполуки металів, функція Гіббса утворення оксидів яких менш 250 кДж/моль кисню, при терморозпаді утворюють оксиди відповідних металів (хром, титан, олово, залізо, цинк, цирконій, вісмут) і не можуть бути відновлені до металів.

Одержання високодисперсного заліза та його сплавів з кобальтом та нікелем засобом електрокристалізації в двошаровій ванні проведено в оптимальних технологічних режимах. Вперше проаналізовано гідродинамічний режим руху електроліту в двошаровій ванні та знайдено критичні значення циклічного числа Рейнольдса ( $R = \frac{h r \omega}{\nu}$ , де:  $\omega$  - кутова швидкість обертання,  $\nu$  - кінематична в'язкість), що визначають перехід від ламінарних до турбулентних потоків електроліту, при якому суттєво змінюється характер процесу електрокристалізації і, відповідно, властивості високодисперсних металів. Величини критичних значень циклічних чисел Рейнольдса змінюються у досить широких межах - від декількох десятків до  $3 \cdot 10^5$  в залежності від співвідношення глибини занурювання  $h$  та радіусу диску  $r$ .

Глава 3. Властивості I роду і структура макроскопічних ансамблів частинок високодисперсних металів.

Як приклад макроскопічних властивостей I роду металевих порошків, в дисертації розглянуто магнітні характеристики високодисперсних порошків заліза, що вимірювали на вібраційному магнітометрі в трьох варіантах підготовки зразків: пресовані порошки з контрольованою густиною пакування, орієнтовані та статистичні плівкові композиції феромагнітних частинок в полімерних матрицях та заpresовки розбавлених статистичних сумішей магнітних та діаманітних порошків. З метою підвищення точності та відтворюваності вимірювань магнітних характеристик частинок феромагнетиків,

спрощення та інтенсифікації процесу підготовки препаратів, запропоновано новий засіб проведення вимірювань, що використовує як матриці з орієнтованими структурами феромагнітних частинок гелеутворюючу рідину з низькою первинною в'язкістю. При цьому час формування та фіксації в зовнішньому магнітному полі феромагнітної структури визначається часом гелеутворювання, що регулюються.

Механізм формування орієнтованої структури магнітних частинок у матриці гелю базується на колоїдно-хімічних процесах утворення просторової сітки гелю, що закріплює у вузлах регулярної структури орієнтовані частинки феромагнетиків.

Дослідження магнітних характеристик високодисперсних феромагнітних частинок проведено також на статистичних сумішах з інертними діамагнітними порошками при відносно невеликих концентраціях магнітної фази.

Коерцитивна сила пресованих феромагнітних порошків  $H_c$  залежить від щільності пакування  $\rho$ , співвідношення факторів розмагнічування та коерцитивної сили ізольованих частинок  $H_{cc}$ , що визначаються сумарним внеском кристалографічної анізотропії, анізотропії форми та константами магнітопружності.

Константа ефективного поля анізотропії  $H_c \sim K_{ef} / M_s$  може бути визначена з експериментальних досліджень закону наближення намагніченості  $M$  до насичення  $M_s$ . При зростанні  $\rho$  до 0,2 величина  $K_{ef}$  підвищується монотонно, а далі рост ефективної анізотропії сповільнюється, що пов'язано зі зміною структури частинок при значних тисках пресування. Цей ефект по різному проявляється для порошків високодисперсного електролітичного заліза з відмінним характером модифікації поверхні частинок (мал. I).

Зміна хімічної природи модифікатора поверхні частинок заліза приводить до різниці в структурі частинок (параметри кривих розподілу за довжинами центральних осей, ступеня розгалуження дендритів) та наявності металевої фази. Ефект сповільнювання росту  $K_{ef}$  при зростанні щільності пакування в найбільшій мірі проявляється для порошків F1, поверхня частинок яких модифікована олеїною кислотою, а форма частинок характеризується найбільшим ступенем розгалуження, що сприяє явищу деформації структури частинок при великих тисках пресування.

Експериментальні залежності коерцитивної сили трьох типів по-

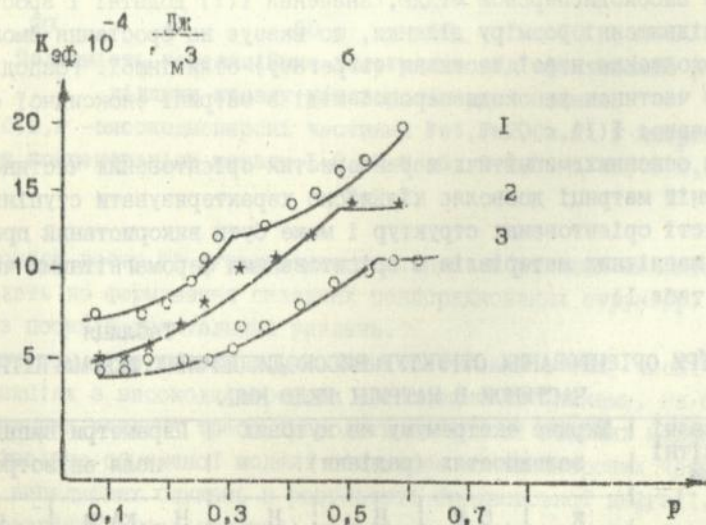
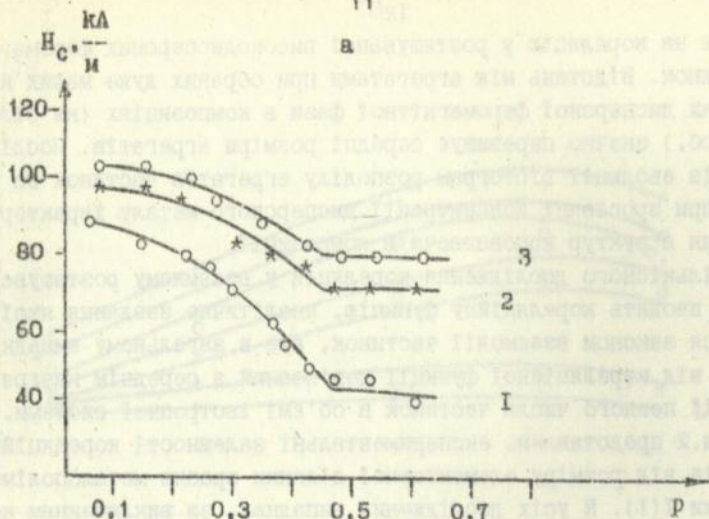
рошків високодисперсного електролітичного заліза ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$ ,  $Fe_3$ ) з різною природою модифікатора поверхні (мал.1а) мають дві характерні ділянки, що відбивають дуже слабку залежність  $H_c(p)$  при  $p < 0,15$  та різке падіння  $H_c$  при  $p = 0,30 \pm 0,05$ . При значеннях  $p < 0,05$  коерцитивна сила порошків високодисперсного електролітичного заліза зовсім не залежить від щільності пакування. Ця обставина пов'язана з тим, що дендритна частинка являє собою складну ланцюгово-фрактальну структуру, внутрішня магнітна взаємодія між складовими частинами якої і формує кінець кінцем її магнітну структуру з високими значеннями коерцитивної сили ізольованої частинки.

Слабка залежність  $H_c(p)$  при  $p = 0,1 \pm 0,02$  пояснюється, у відповідності з класичними уявленнями, початком вкладу взаємодії частинок в агрегатах, що формуються зі зростанням  $p$ , а лавиноподібне падіння  $H_c$  при досягненні досить великих щільностей пакування може бути пояснено різкою зміною структури дендритних частинок.

Подальші дослідження властивостей I роду макроскопічних ансамблів високодисперсних металевих частинок проведено на композиційних металополімерних системах з випадковим, слабо корельованим розташуванням металевих кластерів в полімерних матрицях та орієнтованих металополімерних структурах.

Дослідження закономірностей формування структур агрегованих частинок феромагнетиків проведено на тонких ( $50 \pm 5$  мкм) прозорих в оптичному діапазоні плівках композицій. Полімерними матрицями були поліепоксидні плівки ЕД-20 та поліпіромелітимідні плівки на основі діамінодіфенілового спирту піромелітового ангідриду, а металевую феромагнітною фазою – високодисперсне електролітичне залізо з різним засобом модифікованою поверхнею ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$ ,  $Fe_3$ ), а також високодисперсний нікель, що одержано як при терморозпаді формиату нікелю в середовищі олігомеру, що імідується, так і при терморозпаді аміних комплексів ( $Ni_2$ ). В ряді випадків як об'єкти порівняння вибрано композиції, що містять частинки феритів барію, стронцію, заліза (магнетит), гама-оксиду заліза та високодисперсної міді, одержаної при термолізі аміних комплексів солей міді.

Мікроскопічний статистичний аналіз структури прозорих поліімідних та поліепоксидних плівок композицій показує, що металеві частинки розподілено в них у вигляді агрегатів різноманітним засобом упакованих частинок з відхиленням від розподілу Пуассона,



Залежність коерцитивної сили (а) та ефективної константи анізотропії (б) порошків високодисперсного заліза з різним модифікатором поверхні (I-3) від щільності пакування р.

що вказує на кореляцію у розташуванні високодисперсних феромагнітних частинок. Відстань між агрегатами при обраних дуже малих концентраціях дисперсної феромагнітної фази в композиціях (не більш, ніж 5 % об.) значно перевищує середні розміри агрегатів. Послідовний аналіз еволюції гістограм розподілу агрегатів частинок за розмірами при зростанні концентрації дисперсного металу характеризує формування структур наповнювача в композиції.

Для кількісного дослідження кореляцій у взаємному розташуванні частинок вводять кореляційну функцію, аналітичне завдання якої визначається законом взаємодії частинок, але в загальному випадку інтеграл від кореляційної функції пов'язаний з середнім квадратом флуктуації повного числа частинок в об'ємі ізотропної системи.

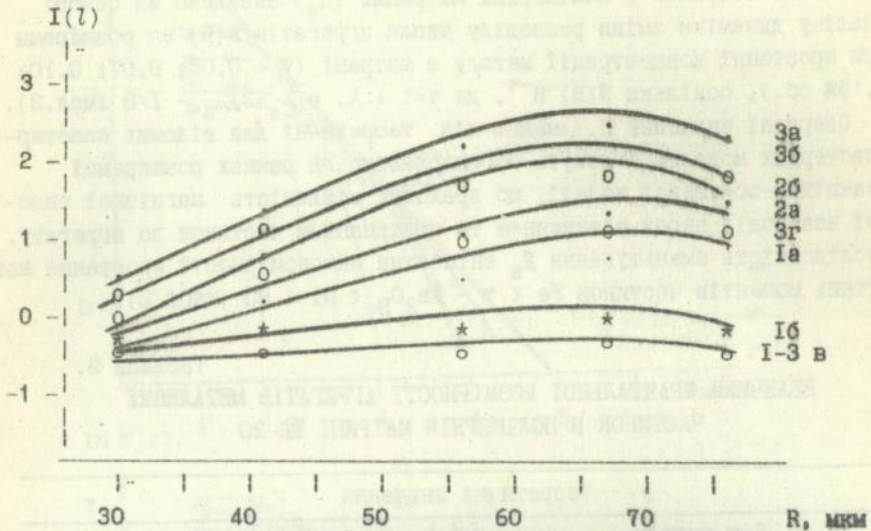
На мал.2 представлено експериментальні залежності кореляційних інтегралів від розміру елементарної ділянки зразка металополімерної плівки  $I(l)$ . В усіх досліджених випадках, за виключенням композицій з високодисперсною міддю, значення  $I(l)$  додатні і зростають при підвищенні розміру ділянки, що вказує на зростання ймовірності знаходження нової частинки (агрегату) біля іншої. Розподіл агрегатів частинок високодисперсної міді в матриці епоксидної смоли некорельовано:  $I(l) < 0$ .

Аналіз основних магнітних характеристик орієнтованих частинок у полімерній матриці дозволяє кількісно характеризувати ступінь досконалості орієнтованих структур і може бути використаний при розробці магнітних матеріалів з орієнтованими феромагнітними частинками (табл.1).

Таблиця I

ПАРАМЕТРИ ОРІЄНТОВАНИХ СТРУКТУР ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ФЕРОМАГНІТНИХ ЧАСТИНОК В МАТРИЦІ ГЕЛЮ КМЦ.

Орієнтовані феромагнітні частинки	Ширине екстремуму на кутових залежностях (радіани)				Параметри випадкового поля анізотропії	
	$K$	$C_F$	$H_C$	$H_Z$	$H_C, \text{KA/M}$	$\mu$
Електролітичне залізо Fe1	1,50	1,57	1,29	1,21	960	0,40
Електролітичне залізо Fe3	0,92	1,02	1,26	1,20	800	0,51
Гама-оксид заліза ПМ-1	1,26	1,37	1,43	1,30	480	0,37



Залежність кореляційних інтегралів від ефективного розміру ділянки зразку металополімерної плівки.

а, б, в, г -високодисперсні частинки Fe1, Fe2, Cu, Ni у матриці ЕД-20 при концентраціях металу: 1-0,02 % об, 2-0,06 % об, 3-0,1 % об.

Мал.2.

Процеси росту та агрегування частинок за різними механізмами, що приводять до формування складних неупорядкованих структур, розглянуто з позицій фрактальних уявлень.

Вивчення агрегування в колоїдних системах, в тому числі і в композиціях з високодисперсними металевими частинками, на основі фрактальних уявлень треба проводити на основі відомих моделей:

1. Дифузійно-обмеженої моделі з'єднання монодисперсних частинок після випадкових блукань в результаті броунівської дифузії.
2. Ієрархічної (балістичної) моделі, що враховує можливість зіткнення частинок.
3. Реакційно-обмеженої (хімічної) моделі, що заснована на можливості частинок взаємодіяти через силові поля перед зіткненням та приєднанням.

Експериментально фрактальні розмірності агрегатів колоїдних

металевих частинок в полімерних матрицях ( $D_a$ ) знайдено на основі аналізу динаміки зміни розподілу числа агрегатів  $N(R)$  за розмірами при зростаючій концентрації металу в матриці ( $V = 0,05; 0,07; 0,10; 0,15\%$  об.), оскільки  $N(R) \sim R^{-\tau}$ , де  $\tau = 1 + \lambda$ , а  $\lambda = 2/D_a - 1/2$  (мал.3).

Одержані значення  $D_a$  менші ніж теоретичні для відомих кластер-кластерних моделей і можуть обговорюватись в рамках розширеної реакційно-обмеженої моделі, що враховує можливість магнітної силової взаємодії перед зіткненням та приєднанням частинок до агрегату. Послідовність зменшування  $D_a$  антибатна закономірності зростання магнітних моментів частинок  $Fe < \gamma - Fe_2O_3 < Ni < Cu$  (табл.2).

Таблиця 2.

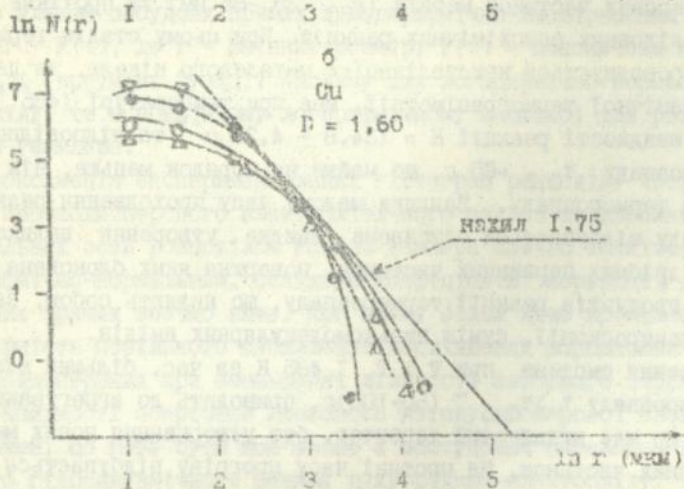
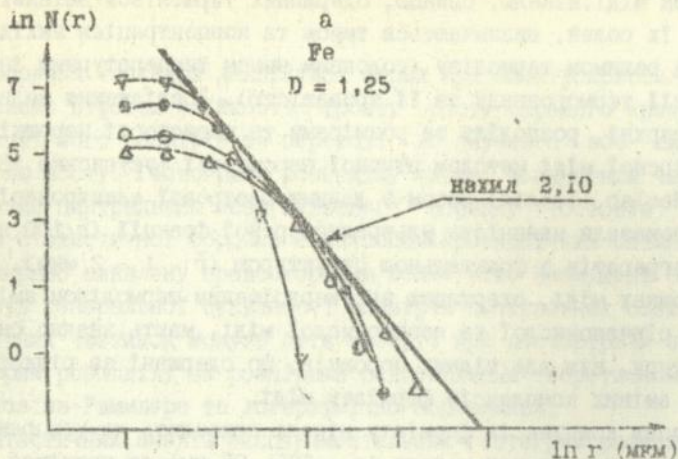
ВЕЛИЧИНИ ФРАКТАЛЬНОЇ РОЗМІРНОСТІ АГРЕГАТИВ МЕТАЛЕВИХ  
ЧАСТИНОК В ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ ЕД-20

Теоретичні значення	
Тип моделі	Фрактальна розмірність (двомірний простір)
Дифузійно обмежена	1,44
Ієрархічна балістична	1,51
Реакційно-обмежена (хімічна)	1,55
Експериментальні значення	
Природа частинок агрегату	Фрактальна розмірність
Залізо	1,25
Гама-оксид заліза	1,30
Нікель	1,45
Мідь	1,60

Глава 4. Мікрохарактеристики II роду високодисперсних металевих частинок.

Як приклад властивостей II роду проаналізовані форма та розподіл за розмірами металевих частинок, що одержані за термо - та електрохімічними методами. Дисперсність, форма та структура колоїд-

15



Серія кривих розподілу агрегатів високодисперсного заліза FeI (а) та міді (б) в епоксидній матриці ЕД-20 при зростаючих концентраціях дисперсного металу (подвійний логарифмічний масштаб).

Мал.3.

них частинок міді, нікелю, свинцю, одержаних термолізом амінних комплексів їх солей, визначаються типом та концентрацією вихідного комплексу і режимом термолізу (головним чином температурним інтервалом реакції терморозпаду та її тривалістю). Дослідження величин питомої поверхні, розподілу за розмірами та пористості порошоків високодисперсної міді методом ртутної порометрії (установка "Sorgtomatic", Neolab, Італія) разом з даними растрової електронної мікроскопії показали наявність ультрадисперсної фракції ( $\bar{r} < 100$  нм) та глобул-агрегатів з фрактальною структурою ( $\bar{r} \sim 1 - 2$  мкм). Глобули в порошках міді, одержаних за твердофазним термолізом амінних комплексів сірчаної кислоти та азотної кислоти міді, мають значно складнішу структуру, ніж для мідних порошоків, що одержані за рідкофазним термолізом амінних комплексів формиату міді.

Терморозпад комплексів формиату нікелю приводить до утворення ультрадисперсних частинок металу ( $r_{50} \sim 35 - 85$  нм) та протікає як ланцюг послідовних топокімічних реакцій. При цьому стадія термолізу, що супроводжується кристалізацією металевого нікелю, за даними методу динамічної термогравіметрії, має при температурі  $(485 \pm 5)$  К константу швидкості реакції  $K = (34,8 \pm 4,2) \text{ с}^{-1}$  та відповідний час напіврозпаду  $\tau_{0,5} = 60$  с, що майже на порядок менше, ніж час проведення терморозпаду. Завдяки малому часу проходження реакції терморозпаду відбувається одночасне швидке утворення великої кількості дрібних первинних частинок, поверхня яких блокована шаром вторинних продуктів реакції терморозпаду, що являють собою, за даними ІЧ-спектроскопії, суміш низькомолекулярних амідів.

Прогрівання системи при  $T > T_g \sim 485$  К за час, більший ніж період напіврозпаду  $t > \tau_{0,5} \sim (60-100)$  с, приводить до агрегування частинок, що має випадковий характер, без утворення нових металевих первинних частинок. На протязі часу прогріву відбувається розпад агрегатів, що пов'язано з повільним розчиненням частини органічних продуктів розпаду в надлишку ліганду, та утворення ультрадисперсних частинок нікелю.

Характерна форма високодисперсних частинок заліза, кобальту, нікелю та їх сплавів, що одержані шляхом електрохімічної кристалізації у двошаровій ванні, - витягнутий анізодіаметричний дендрит, що дозволяє віднести такі частинки до стандартного типу форм, проміжному між власно дендритною (9-й тип) та стержневою (5-й тип).

Утворення частинок дендритної форми при електрокристалізації обумовлено втратою стійкості фронту росту окремого кристалу при зростанні його розмірів та переході до омичного або дифузійного контролю росту. Гістограми розподілу числа дендритних частинок за довжинами центральних осей нульового порядку (остовів) одержано шляхом статистичної обробки електронікроскопічних знімків і мають яскраво виявлену правосторонню асиметрію. Незміщені оцінки параметрів генеральної сукупності розмірів центральних осей колоїдних дендритних частинок можуть бути здобуті при достовірній апроксимації гістограм розподілу за розмірами відповідними теоретичними розподілами Розіна-Раммлера та логарифмічно-нормальним.

Статистичний аналіз експериментальних гістограм розподілу проведено шляхом побудови прямих в логарифмічно-ймовірносних координатах  $\ln r - F(t)$ , де  $r$  - змінний розмір,  $F(t)$  - накопичена ймовірність,  $t$  - аргумент функції Лапласу для логарифмічно-нормального розподілу, та в подвійному логарифмічному масштабі для розподілу Розіна-Раммлера.

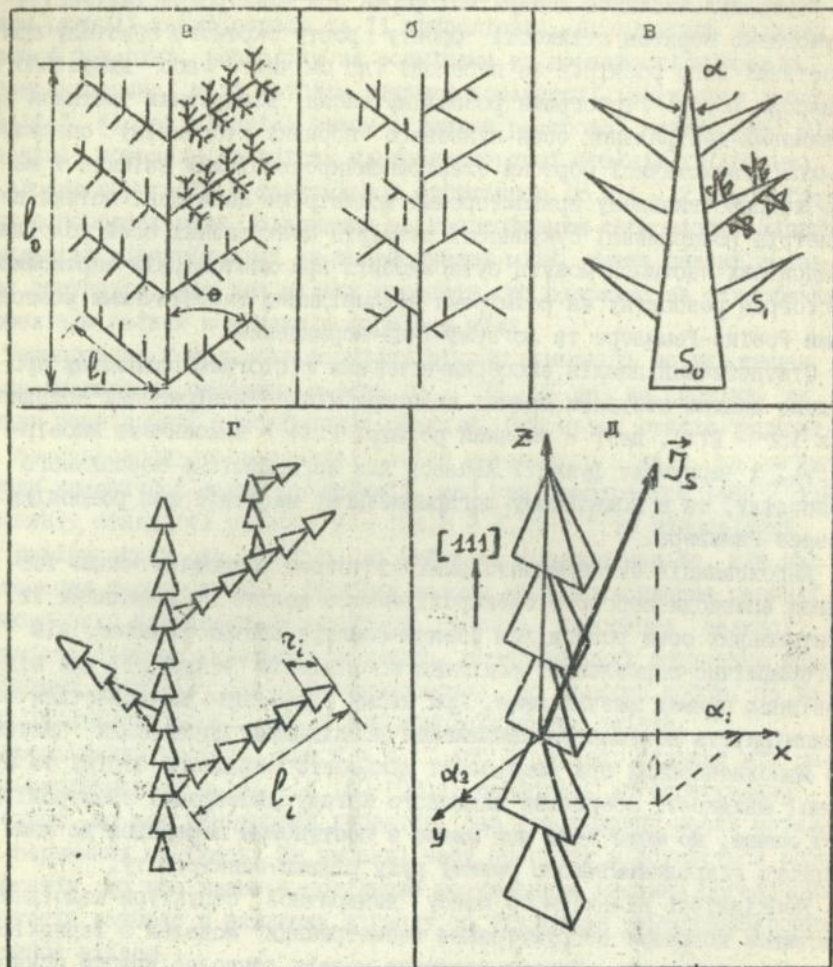
Апроксимація експериментальних гістограм розподілу числа частинок високодисперсного електролітичного заліза за довжинами їх центральних осей розподілом Розіна-Рамлера значно точніше, ніж логарифмічно-нормальним, оскільки коефіцієнти кореляції для відповідних прямих значно вище. При цьому більш явно проявляється закономірність повільного наближення досліджених порошкових систем до монодисперсних при зменшенні щільності катодного струму та кутової швидкості обертання дискового катоду двошарової електролітичної ванни, що може бути пов'язано з поступовим переходом до ламінарного гідродинамічного режиму руху рідини-електроліту.

Необхідність кількісного опису дендритної структури колоїдних частинок потребує обґрунтування геометричних моделей з ієрархією складності (мал.4). Проста площинна модель дозволяє ввести поняття ефективного фактору форми анізодіаметричного дендриту (мал.4в):

$$\gamma_{11}^{-1} \text{эфф} = \frac{b_{01} - 2\bar{r}_{21} \cdot \sin \theta_{121}}{r_{11}} \quad (1).$$

де  $b_{01}$  - ширина осі нульового порядку;  $r_{01}, r_{11}$  - довжини осей;

$\theta_{121}$  - кут між осями.



Ієрархія моделей фрактальної структури високодисперсних дендритних частинок.

а, б – лінійні моделі з регулярною та випадковою структурою;  
в – площинна модель; г, д – ланцюгові площинна та об'ємна моделі.

Мал.4.

Найбільш складна просторова модель структури дендриту, що враховує ланцюгову будову кожної вітки, за даними електронної мікроскопії високого розділення, являє собою послідовне розташування ультрадисперсних тетраедрів все менших розмірів, спрямованих для випадку високодисперсного заліза вздовж кристалографічного напрямку [111] (мал.4д). В узгодженні з моделлю кут між осями росту дорівнює  $\theta_{1(1-1)} = \arccos 1/3$ , що співпадає зі середньостатистичною величиною  $\theta_{10} = (70 \pm 4)^\circ$ , яку одержано із даних обробки електронно-мікроскопічних знімків.

Дендритні частинки високодисперсних металів є характерним прикладом фрактальних об'єктів, для яких за визначенням фрактальна розмірність строго більша, ніж топологічна.

Розробка лінійної та площинної моделей фрактальної структури дендритів (мал.4) дозволяє ввести фрактальну розмірність частинки

$$D = \frac{\ln p}{\ln k} \quad (2)$$

де  $P$  - число віток більш високого порядку на вітці попереднього порядку;  $k = l_n / l_{n+1}$  - співвідношення довжин віток, та одержати вираз для сумарної довжини  $L(\eta)$  в залежності від масштабу:

$$L(\eta) = \eta (l_0/r)^{D_1} \quad (3)$$

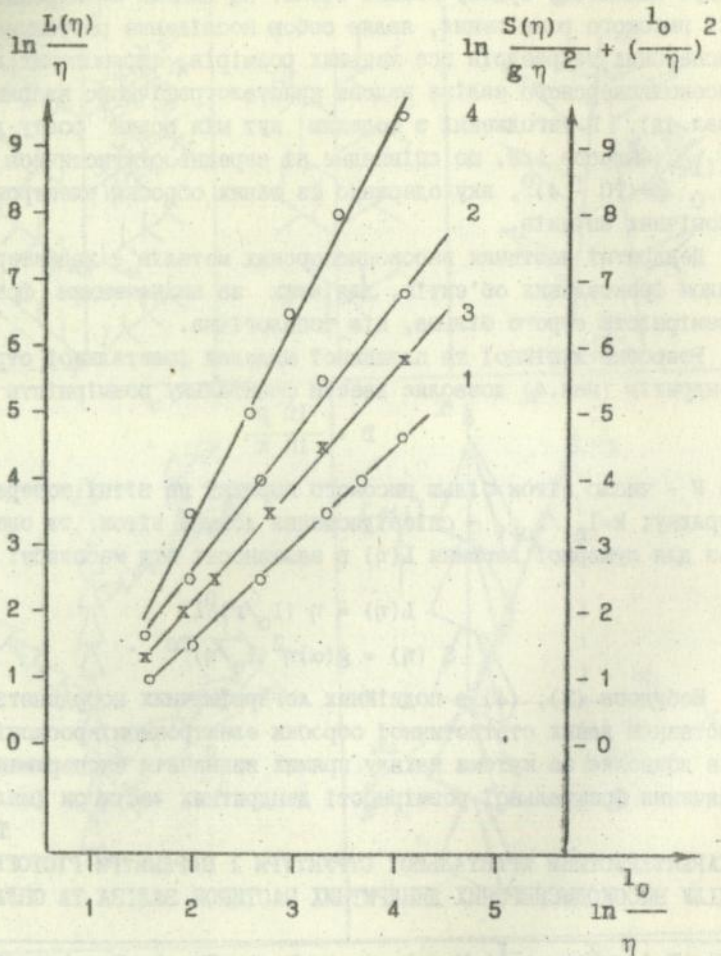
$$S(\eta) = g(\alpha)\eta^2 (l_0/\eta)^{D_2} \quad (4)$$

Побудова (3), (4) в подвійних логарифмічних координатах з використанням даних статистичної обробки електронномікроскопічних знімків дозволяє за кутами нахилу прямих визначити експериментальні значення фрактальної розмірності дендритних частинок (мал.5, табл.3).

Таблиця 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФРАКТАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ І ПАРАМЕТРИ ГІСТОГРАМ РОЗПОДІЛУ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ДЕНДРИТНИХ ЧАСТИНОК ЗАЛІЗА ТА СПЛАВУ Fe-Co.

Метал	I, А/дм <sup>2</sup>	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	Мод	p	k	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	r <sub>1,нм</sub>	$\sigma_B$
Fe	10	0,30	МК	27	16	1,20	1,25	160	1,82
Fe	10	2,00	МК	28	10	1,45	1,44	130	2,14
Fe	20	1,05	ОК	23	12	1,26	1,29	260	1,52
Fe-Co	20	1,03	ОК	26	8	1,57	1,50	480	1,47



Знаходження фрактальних розмірностей високодисперсних дендритів заліза (1 - 3) та сплаву Fe-Co-Ni (4) по кутках нахилу прямих (3) і (4) в подвійних логарифмічних координатах.

Проведено комп'ютерне моделювання фрактальної структури дендритних частинок, що засновано на запропонованих лінійних та площинних моделях. Програма математичної моделі записана на мові "Бейсик-П" та реалізує поетапну побудову дендритних анізодіаметричних структур з будь-яким поєднанням основних параметрів моделі. Одночасно програма передбачає проведення розрахунків сумарної довжини віток моделі дендриту та сумарної площі віток на будь-якому етапі.

Глава 5. Закономірності формування мікроскопічних властивостей III роду високодисперсних металевих частинок.

Колоїдні металеві частинки, що одержані методами термо- та електрохімічної кристалізації, з середнім розміром порядку одного мікрметра, являють собою складні структурні утворювання.

Для високодисперсних частинок міді, нікелю, свинцю, одержаних терморозпадом аміних комплексів їх солей, характерна ієрархія структур з фрактальними властивостями типу: первинні ультрадисперсні частинки (розмір  $r < 10^2$  нм), малий фрактальний агрегат міцно зв'язаних первинних частинок (число частинок  $N \sim 10^2-10^3$ ,  $r < 1$  мкм), великий фрактальний агрегат слабкозв'язаних малих агрегатів ( $N \sim 10^3-10^4$ ,  $r \sim 10$  мкм).

Колоїдні частинки металів, що одержані за термо- та електрохімічними методами, завдяки великому вкладу некомпенсованих поверхневих сил, мають нерівноважну кристалеву ґратку, основними кількісними характеристиками якої є розмір первинних кристалів (блоків когерентного розсіювання), макро- та мікро- напруги, що виникають при термічних і механічних навантаженнях, структурних, хімічних та фазових перетворюваннях.

Для визначення величини мікродеформацій та розмірів блоків когерентного розсіювання використовували метод апроксимацій з застосуванням функції Гаусса та розділенням  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  компонентів дублету  $\text{SiK}_\alpha$  за методом Речінгера.

Точність методу істотно зростає при внесенні в розташування експериментальних точок поправок, що враховують анізотропію модуля пружності для різних кристалографічних напрямків в частинках міді та нікелю. За "опорну" точку приймали ширину лінії [111].

Розміри блоків мозаїки у високодисперсних частинках міді та нікелю порядку (70-75) нм, а мікродеформації -  $(1,8 - 3,2) \cdot 10^{-3}$ .

Тонка мікроструктура високодисперсних частинок феромагнітних ме-

талів являє собою, як витікає з даних електронномікроскопічного та рентгеноструктурного аналізів, ланцюгову будову віток дендриту. Ультрадисперсними елементами такого ланцюга є "піраміди росту" - тетраедричні кристалічні блоки, що орієнтовані вздовж кристалографічного напрямку [111].

Кількісними характеристиками такої структури є розміри блоків мозаїки та кути орієнтації їх основних кристалографічних осей по відношенню до головної осі дендриту нульового порядку (остову) за даними рентгеноструктурного аналізу. При зростанні кутової швидкості обертання дискового катоду закономірно зменшується не тільки довжина центральної осі частинок, а також і середній розмір блоків мозаїки (від  $\sim 50$  нм до  $\sim 15$  нм), але щільність дислокацій зростає (від  $\sim 1,2 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$  до  $\sim 17,8 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$ ).

Експериментальні результати вимірювань параметрів мікроструктури колоїдних металевих частинок (властивості III роду), що доповнені даними темнопольної електронної мікроскопії високого розділення, дозволяють зробити припущення про те, що такі системи можна віднести до так званих нанокристалів - матеріалів нового класу, в яких структурні елементи мають розміри у кілька десятків нанометрів, а доля міжфазних областей складає  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$ .

Такі нанокристали являють собою ансамблі частинок, в яких реалізуються розмірні ефекти, коли розмір частинок досягає одного порядку з характерним кореляційним масштабом для того чи іншого фізичного явища або з характерною довжиною, що визначає деякий процес переносу. Подібні системи є гетерофазні і роль другої метастабільної фази з "газоподібнок" структурою, для якої характерна відсутність як дальнього, так і ближнього порядку, має густа сітка границь з підвищеною густиною. Оцінки показують, що дендритна частинка з нанокристалічною структурою має до  $10^3 - 10^4$  границь на частинку або об'ємну щільність границь до  $(10^{19} - 10^{20})$  см $^{-3}$ .

Ще одним фізичним методом, що дозволяє кількісно оцінити параметри фрактальної мікроструктури високодисперсних металевих частинок, є метод матокутового розсіювання рентгеновських промінів.

Основні співвідношення між інтенсивністю при малокутовому розсіюванні рентгеновського випромінювання  $I_m$  та хвильовим вектором  $k$ , що дозволяють експериментально визначити геометричні характеристики розсіюючих об'єктів, мають різний вигляд для масових та поверхневих

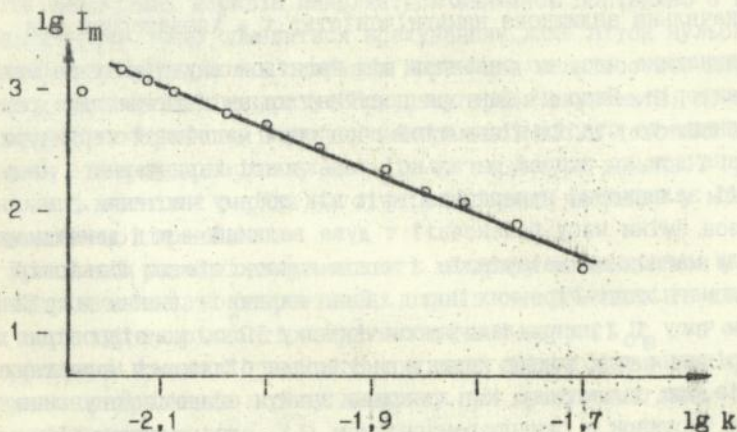
фракталів:

$$I_m \sim \frac{R d_f}{k d_f} \quad - \quad \text{масовий фрактал;}$$

$$I_m \sim \frac{R d_s}{k d^{2d-d_s}} \quad - \quad \text{поверхневий фрактал,}$$

де  $d_f$ ,  $d_s$  - відповідно фрактальні розмірності масових та поверхневих фракталів;  $d$  - евклідова розмірність тіла.

Для порошків високодисперсних дендритних частинок електролітичного заліза експериментальні залежності  $\lg I_m$  від  $\lg k$  (дифрактометр ДРАМ-2,С) пряомілінійні в області значень  $k$  від  $8,0 \text{ нм}^{-1}$  з кутовим коефіцієнтом  $3,2 \pm 0,1$  (мал.6), що вказує в цілому на фрактальну структуру таких систем з величиною розмірності поверхневого фракталу  $2,8 \pm 0,1$ . За рівнем кутів, на якому експериментальна залежність  $\lg I_m(\lg k)$  (мал.6) перестає бути пряомілінійною, можна оцінити нижню границю розмірів характерних елементів, що складають поверхневий фрактал:  $l_{\min} \cdot k \sim 1$ , звідкіля  $l_{\min} \sim 3 \text{ нм}$ .



Визначення фрактальної розмірності поверхні пресованого порошку дендритних частинок за даними малокутового розсіювання рентгеновського випромінювання.

Мал.6.

Таким чином, вивчення мікроскопічних властивостей III роду колоїдних металевих частинок за сучасними уявленнями повинно базуватися на поняттях про ієрархію фрактальних структур при зростаючому масштабі: ультрадисперсний субмікроний блок → колоїдна частинка мікронних розмірів, що часто сама має фрактальну структуру, як, наприклад, дендрит → малий фрактальний агрегат таких частинок з характерним розміром у десятки мікрометрів → великий фрактальний агрегат як елемент матеріалу з визначеними фізико-хімічними властивостями та розмірами порядку сотен мікрометрів.

Теоретичні і експериментальні дослідження тонкої магнітної мікроструктури колоїдних феромагнітних частинок засновано на уявленнях про стійкий однодомений стан частинок з розмірами меншими, ніж критичні ефективні радіуси однодоменності ( $r \leq 20$  нм для Fe).

Відносно коректне розмежування колоїдних феромагнітних частинок за типами магнітної мікроструктури може бути проведено на основі аналізу часової стабільності намагніченості.

Залишкова намагніченість магнітного зразку у відсутність зовнішнього поля зменшується з часом за експоненціальним законом:

$$I_T = I_{T_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

де  $I_{T_0}$  - початкова залишкова намагніченість;  $\tau$  - характерний для даного магнетика час, що залежить від багатьох внутрішніх та зовнішніх факторів. Якщо ці фактори постійні та змінюється лише розмір частинки, то стабільність тієї або іншої магнітної структури можна визначати на основі загальної залежності характерного часу релаксації залишкової намагніченості  $\tau$  від об'єму частинки.

Діапазон зміни часу релаксації  $\tau$  дуже великий - від декількох секунд для магнітних матеріалів з малою жорсткістю до мільйонів років для магнітних гірських порід. Якщо задатися деяким постійним значенням часу  $\tau_0$ , наприклад, часом порядку  $10^7$  с, що відповідає часу зберігання стабільних характеристик для більшості магнітних матеріалів, то залежність (5) дозволяє знайти області існування магнітних частинок з суперпарамагнітною (I), однодомною (II), псевдооднодомною (III) та багатодомною (IV) структурами. В цій умовній класифікації перехід між різноманітними типами магнітних структур I → II → III → IV, звичайно, не носить різкого характеру

(за винятком переходу із суперпарамагнітного в однодомений стан) та визначається конкретними характеристиками магнетика. Наприклад, аналіз величини критичних розмірів витягнутих голкоподібних структур показує, що цей розмір зростає при підвищенні аксіального відношення  $n$  та складає для довжини частинки величину 60 нм при  $n=10$ .

В реальних полідисперсних порошках з частинками складної форми, зокрема, дендритами, розрахунок можливості існування однодоменого або квазіоднодоменого стану є складною і в теперішній час недостатньо дослідженою проблемою. Критичний розмір однодоменності  $l_{\text{окр}}$  дендритних частинок, крім фактора форми центральної осі нульового порядку в моделях, що представлені на мал.4 відповідно в звичайному та фрактальному варіантах, повинен залежати від числа бічних віток першого та більш високих порядків  $P_1, P_2, \dots, P_n$ , факторів їх форми  $n_1, n_2, \dots, n_n$ , співвідношення довжин віток  $k_1, k_2, \dots, k_n$  та кутів між ними  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ .

Магнітостатична енергія дендритної частинки складається з енергії центральної осі та бічних віток. При розрахунку енергії віток порядку вище нульового треба враховувати, що в місці з'єднання з центральним остовом та взагалі з вітками попередніх порядків щільність магнітних зарядів виявляється зниженою порівняно з вільним кінцем вітки. Якщо обмежитися врахуванням лише віток нульового та першого порядків, можна одержати вираз для магнітостатичної енергії такого "неповного" дендриту. При цьому треба зауважити, що в силу ізометрії поперечного перетину центральної вітки істотний вплив на товщину, питому поверхневу енергію та структуру доменної границі виявляють магнітні заряди на бічній поверхні частинки у місцях виходу доменної границі.

Критичний розмір однодоменності дендриту визначається у припущенні рівноцінності енергетичних станів однодомених та дводомених структур та рівності магнітостатичної енергії  $U_m$  та енергії утворення доменної границі  $U_g$ , з чого слідує вираз для критичної довжини центрального остову дендриту при врахуванні лише віток першого порядку:

$$l_{\text{окр}} = \frac{4n_0 n_1 k}{B_s} \sqrt{\frac{\pi \mu_0 A k}{2k^3 n_1^2 N_0 + P_0 N_1 (1 + \sin^2 \alpha)}} \quad (6)$$

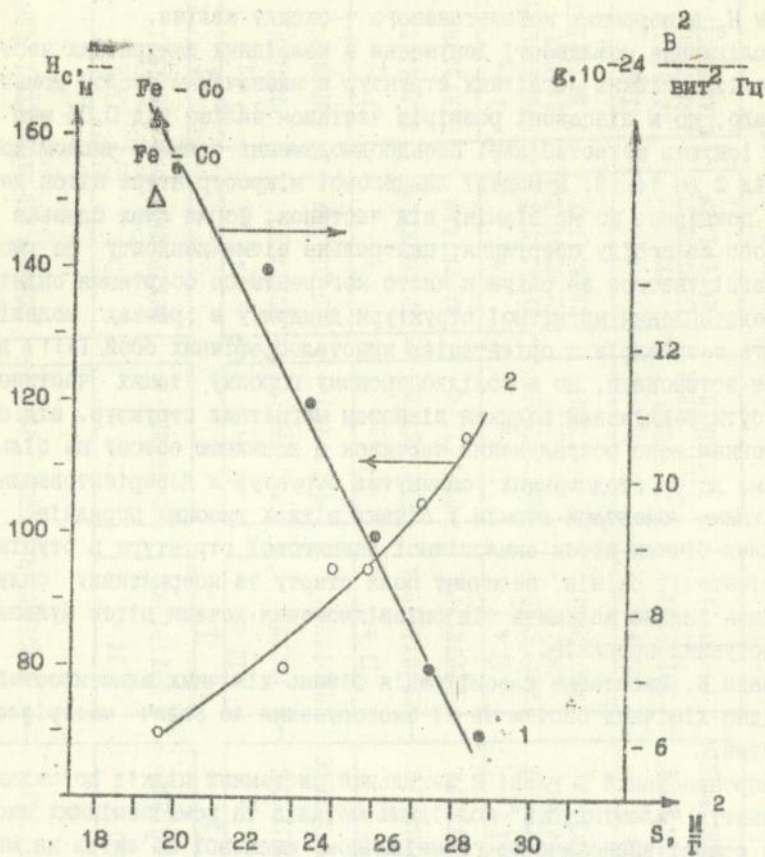
Розрахунок критичних розмірів однодоменності дендритних частинок при різних значеннях фактору форми  $n_0$  по (6) для експериментальних значень параметрів частинок, що характеризують їх структуру ( $p=24$ ,  $k=10$ ,  $\alpha=70^\circ$ ,  $n_1=0,5 n_0$ ), показує, що урахування вкладу бокових віток у величину критичного розміру однодоменності виско-дисперсних частинок заліза приводить до значного зростання  $l_0$  кр порівняно, наприклад, з теоретичними оцінками цієї величини для анізодіаметричних "гладких" частинок. Так, для частинок з фактором форми  $n_0=10$  величини критичної довжини досягають, відповідно, 60 нм для "гладких" паличкоподібних частинок та 632 нм для дендритів з осями першого порядку.

Зіставлення одержаних розрахункових даних з експериментальними гістограмами розподілу дендритних частинок за довжинами центральних осей та ефективним фактором форми приводить до висновку, що практично основне число частинок (порядку 80-90%) мають розміри більші, ніж 600 нм і фактор форми менший, ніж 5-6, тобто, згідно приведеному розрахунку, не є однодоменними.

Вивчення магнітної мікроструктури вискодисперсного електролітичного заліза методом шумів Баркгаузена, що проведено за допомогою спеціально розробленої апаратури, показало, що інтерпретація даних вимірювання спектральної густини шумових сигналів можлива при зіставленні їх з структурними характеристиками, зокрема, величиною питомої поверхні порошоків (мал.7).

При певних режимах перемагнічування спектральні криві  $g(\omega)=f(H)$  в межах однотипної серії зразків для різних значень  $S_{\text{пит}}$  еквідистантні та однозначно визначають зв'язок спектральної густини  $g(\omega)$  з дисперсність колоїдних дендритних частинок. Аномально велике значення  $H_C$  порошоків вискодисперсного сплаву залізо-кобальт (мал.7) не може бути пояснено анізотропією форми та розмірами частинок, що співпадають з параметрами вискодисперсного заліза.

Експериментальні точки, що відповідають характеристикам сплаву, знаходяться на кривій залежності потужності спектральних шумів від величини питомої поверхні порошоків та повністю не відповідають кривій аналогічної залежності коерцитивної сили. Ця обставина однозначно вказує на збіг середніх розмірів та форми частинок, що перемагнічуються, як для заліза, так і для сплаву Fe-Co. Отже, високі значення коерцитивної сили сплаву можна пояснити лише вкладом



Залежність спектральної потужності шумів Баркгаузена (1) та коерцитивної сили (2) металевих феромагнітних порожків від питомої поверхні

Мал. 7

кристалографічної анізотропії для ґрат кобальту, по аналогії з ростом  $H_c$  в порошках кобальтованого  $\gamma$ -оксиду заліза.

Дослідження можливості існування в колоїдних дендритних частинках заліза стійких магнітних структур з визначеним числом доменів показало, що в діапазоні розмірів частинок заліза від 0,05 мкм до 1 мкм існують метастабільні псевдооднодоменні стани з числом доменів від 2 до 14-16. В моделі ланцюгової мікроструктури віток дендриту показано, що на відміну від частинок, форма яких близька до гладкого еліпсоїду обертання, центральна вітка дендриту не може перемагнічуватися за рахунок чисто когерентного обертання спінів.

Представлення магнітної структури дендриту в рамках моделі ланцюга тетраєдрів з орієнтацією кристалографічних осей [111] дозволяє встановити, що в полідисперсному порошку таких частинок може бути реалізований великий діапазон магнітних структур, від однодоменних мало розгалужених частинок з довжиною остову не більш 200 нм, до багатодоменних розвинутих структур з дезорієнтованими магнітними моментами атомів у бічних вітках високих порядків.

Вклад бічних віток аналогічної ланцюгової структури в ступінь дезорієнтації спінів, величину поля старту та коерцитивну силу частинок сильно залежить від співвідношення довжин віток нульового та наступних порядків.

Глава 6. Масштабна класифікація фізико-хімічних властивостей колоїдно-хімічних систем та її застосування до задач матеріалознавства.

Запропонований в главі 2 загальний системний підхід до складного поняття "властивість" колоїдних металів та композиційних систем на їх основі засновано на геометричному масштабі об'єктів на макро-, мікро- та субмікронном рівнях. Аналіз викладеного в дисертації експериментального матеріалу, що стосується структури, магнітних та електрофізичних властивостей колоїдно-металічних систем, разом з великим обсягом літературних даних, приводять до можливості розробки загальної масштабної класифікації фізико-хімічних властивостей колоїдних металів та матеріалів з ними. На мал.8 представлено схему такої класифікації - всього 24 варіанта поняття "властивість", що включають в себе внутрішні та зовнішні властивості, геометричні (1), структурні (2), хімічні (3) і фізичні (4) характеристики. Кожному із розглянутих варіантів властивостей присвоєно

	СУБМІКРОСКОПІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТУ ЧАСТИНКИ ІІІ РОДУ		МІКРОСКОПІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНОЇ ЧАСТИНКИ ІІ РОДУ		МАКРОСКОПІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКУ АБО МАТЕРІАЛУ І РОДУ	
	ІІІ а ВНУТРІШНІ	ІІІ б ЗОВНІШНІ	ІІ а ВНУТРІШНІ	ІІ б ЗОВНІШНІ	І а ВНУТРІШНІ	І б ЗОВНІШНІ
1 ГЕОМЕТРИЧНІ	ІІІ а <sub>1</sub> ФОРМА СУБ- МІКРОЧАСТИНОК	ІІІ б <sub>1</sub> РОЗМІРИ СУБ- МІКРОЧАСТИНОК	ІІ а <sub>1</sub> ФОРМА ЧАСТИНКИ	ІІ б <sub>1</sub> РОЗМІРИ ЧАСТИНКИ	І а <sub>1</sub> ФОРМА ТА ТИП ЗРАЗКУ	І б <sub>1</sub> РОЗМІРИ ЗРАЗКУ
2 СТРУКТУРНІ	ІІІ а <sub>2</sub> ВЛОЧНА СТРУКТУРА	ІІІ б <sub>2</sub> ПАРАМЕТРИ СТРУКТУРИ	ІІ а <sub>2</sub> КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА	ІІ б <sub>2</sub> ПАРАМЕТРИ СТРУКТУРИ	І а <sub>2</sub> ТИП СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛУ	І б <sub>2</sub> ЦІЛЬНІСТЬ ПАКУВАННЯ
3 ХІМІЧНІ	ІІІ а <sub>3</sub> ХІМІЧНИЙ СКЛАД ОВОЛОЖЕННЯ	ІІІ б <sub>3</sub> КОНЦЕНТРАЦІЯ АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ	ІІ а <sub>3</sub> ХІМІЧНИЙ СКЛАД ЧАСТИНКИ	ІІ б <sub>3</sub> КОНЦЕНТРАЦІЯ ДОМІШОК У ЧАСТИНЦІ	І а <sub>3</sub> ЗАГАЛЬНИЙ ХІМІЧНИЙ СКЛАД МАТЕРІАЛУ	І б <sub>3</sub> КОНЦЕНТРАЦІЯ ДОМІШОК У МАТЕРІАЛІ
4 ФІЗИЧНІ	ІІІ а <sub>4</sub> ТИП ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ	ІІІ б <sub>4</sub> МАГНІТНИЙ МОМЕНТ ДОМЕНУ	ІІ а <sub>4</sub> МАГНІТНА СТРУКТУРА	ІІ б <sub>4</sub> МАГНІТНИЙ МОМЕНТ, ЗАРЯД ЧАСТИНКИ	І а <sub>4</sub> ТИП ПРОВІДНОСТІ МАТЕРІАЛУ	І б <sub>4</sub> МАГНІТНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

РОЗГОРНУТА МАСШТАБНА КЛАСИФІКАЦІЯ ВНУТРІШНІХ ТА ЗОВНІШНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
КОЛОЇДНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

потрійний індекс, що характеризує цей варіант за родом властивості (I, II, III), віднесенню до внутрішнього (а) та зовнішнього (б) типу та природі властивості (1-4).

Мал.8 відображає загальну схему формування всього комплексу властивостей гетерогенних колоїдних систем, порошкових або композиційних матеріалів. При розробці матеріалу певного функціонального призначення, який повинен мати конкретне сполучення фізико-хімічних характеристик, така схема може бути деталізована.

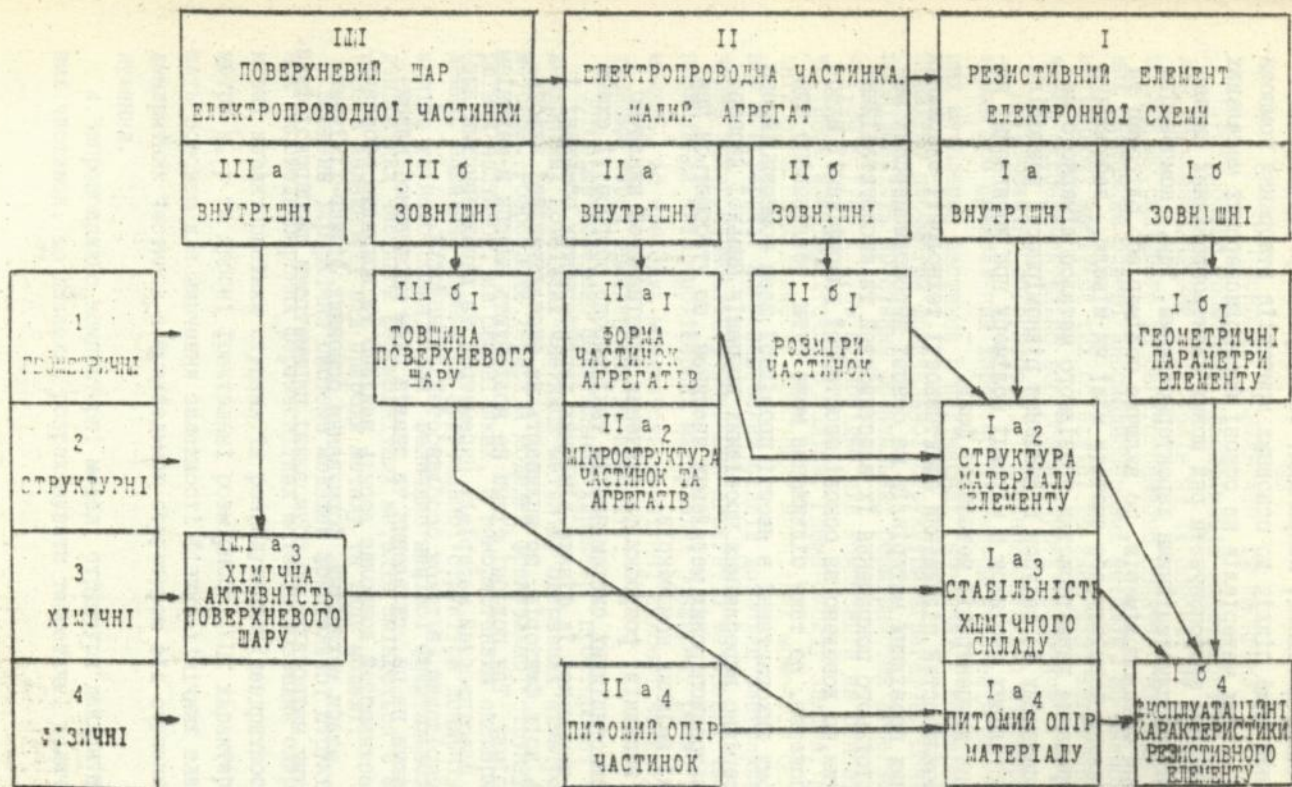
У випадку розробки, наприклад, резистивного елементу мікроелектронних схем, етапи формування комплексу механічних та електричних властивостей системи можуть бути представлені у вигляді конкретної модифікації схеми масштабної класифікації властивостей (мал.9).

Основними фізичними характеристиками такого матеріалу являються питомий (Ia4) або загальний (I64) електричний опір, механічна міцність (I64), адгезія до підкладки (Ia4), температурна і часова стабільність електрофізичних та механічних параметрів (гібридна властивість (Ia4 + I64)). Ці характеристики прямо визначаються структурними, хімічними та фізичними параметрами власно дисперсних електропровідних частинок, їх агрегатів та асоціатів (індекс IIa,б).

Особлива роль в композиційних резистивних матеріалах належить всім видам характеристик капсулюючих протекторних оболонок провідних частинок. З одного боку, власно наявність таких оболонок та досягнення їх оптимальних фізичних і структурних параметрів є необхідною умовою максимальної корозійної стійкості та структурної однорідності, і, отож, часової та температурної стабільності основних електричних та механічних характеристик резистивного матеріалу, що дуже важливо для виробів електронної техніки.

З другого боку, протекторні оболонки, як правило, мають великий електричний опір та перешкоджають утворенню в матеріалі стійких струмопровідних структур з безпосереднім контактом частинок, які визначають мінімальну величину основної характеристики матеріалу - питомого електричного опору.

Електропровідність реалізується по складній струмопровідній структурі в об'ємі композиційного матеріалу, що має тонкі (порядка 10-20 нм) розриви. Ця обставина визначає неомічний характер переносу заряду, частотні та токові обмеження, а провідність та інші характеристики матеріалу можуть бути розраховані лише ймовірносно-



81

МАСШТАБНА КЛАСИФІКАЦІЯ НА ЕТАПІ ФОРМУВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕЗИСТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ

но-статистичними методами, наприклад, за теорією протікання.

Викладений вище підхід до основних критеріїв створення композиційних резистивних матеріалів на основі високодисперсних металевих порошоків дозволив запропонувати ряд нових електропровідних систем з полішеними експлуатаційними характеристиками. Так, композиція для одержання металополімерів, що включає полімер або олігомер та амінний комплекс форміату або ацетату міді чи нікелю, забезпечує істотне покращання характеристик провідного металополімерного матеріалу в основному за рахунок підвищення рівномірності розподілу колоїдних металевих частинок в матриці полімеру при досягненні високих значень концентрації металевої фази.

Аналіз можливостей підвищення ефективності технології одержання композиційних провідних матеріалів на основі високодисперсних металів та істотного покращення їх властивостей та експлуатаційних характеристик, що доведено на основі масштабної класифікації властивостей, показав, що таке підвищення може бути реалізовано при комбінованому використанні в якості провідної фази композиційного матеріалу серійно виробляємих провідних порошоків низької дисперсності та ультрадисперсних металевих частинок, що утворюються при терморозпаді амінних комплексів.

В ряді випадків розробки та вивчення властивостей виключно складних композиційних систем навіть такі широко розгорнуті схеми формування комплексу їх фізико-хімічних характеристик обмежені і не описують всіх факторів, що впливають на експлуатаційні властивості матеріалу. Так, подібні схеми не враховують внесок в механізм формування властивостей матеріалу параметрів та характеристик дисперсійних середовищ, а також особливостей технологій.

Незважаючи на це, складення та аналіз схем масштабної класифікації властивостей дозволяє досить надійно та докладно обозначити головні етапи механізму формування основних фізико-хімічних характеристик матеріалу, що обумовлені параметрами дисперсної фази.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Розроблено масштабну класифікацію властивостей колоїдних металів та композиційних матеріалів на їх основі, як єдиний системний підхід до складного та багатогранного поняття "властивість" колоїдних систем на основі високодисперсних металів, що заснован на геометричному масштабі тих об'єктів, на яких дані характеристики вивчають експериментально або розраховують теоретично.

2. Теоретично обґрунтовані і експериментально підтвержені положення про фрактальний характер структури агрегатів високодисперсних металевих частинок в полімерних матрицях. Експериментально знайдено параметри фрактальної структури агрегатів. Показано, що послідовність зростання фрактальних розмірностей агрегатів  $1,25 < < 1,30 < 1,45 < 1,60$  відповідно для композицій на основі колоїдних частинок електролітичного заліза, гамма-оксиду заліза, нікелю та міді антибатна послідовності зростання магнітних моментів складових частинок в агрегаті. Запропонований підхід дозволяє застосувати для вивчення закономірностей формування агрегатів металевих частинок в композиційних металополімерних матеріалах розширену реакційно-обмежену модель, що враховує можливість магнітної силової взаємодії між частинками перед приєднанням до агрегату.

3. Вперше доведено фрактальний характер просторової структури дендритних колоїдних частинок металів, одержаних електрохімічним методом. Розроблена ієрархія моделей фрактальної структури дендритних частинок, на основі яких, з використанням експериментальних даних, знайдено параметри фрактальної структури дендритних частинок заліза та його сплавів. Так, величина нецілої фрактальної розмірності дендритних частинок феромагнітних металів змінюється в межах  $1,25 - 1,89$  в залежності від природи металу та типу моделі.

Введена ієрархічна система моделей фрактальної структури частинок високодисперсних феромагнітних металів дозволяє одержати кількісні характеристики ступеня їх розгалуження (дендритності) - параметри  $k$ ,  $p$  та дробні фрактальні розмірності. Ці характеристики служать основою для вивчення залежності фізико-хімічних властивостей дендритних частинок з фрактальною структурою від ступеня їх розгалуження.

4. Запропоновано комп'ютерні моделі структури дендритних колоїдних частинок, що дозволяє розраховувати теоретичні величини пара-

метрів їх фрактальної структури.

5. Експериментальними методами рентгеноструктурного аналізу та світло- і темнопольної електронної мікроскопії високого розділення доведена ланцюгова структура віток високодисперсних металевих дендритних частинок.

6. Методами малокутового розсіювання рентгенівських промінів та растрової електронної мікроскопії показана можливість представлення структури порошків металевих дендритних частинок у вигляді поверхневого фракталу з величиною фрактальної розмірності  $2,8 \pm 0,1$  та нижньою межею розмірів характерних елементів, що складають поверхневий фрактал, порядку 3,0 нм.

7. Проаналізована можливість існування в дендритній колоїдній частинці феромагнетика однодомної магнітної структури в моделі ланцюга тетраедричних блоків та знайдено аналітичний вираз для критичної довжини центрального остову дендриту. Врахування вкладу бічних віток в величину критичного розміру однодомності високодисперсних частинок заліза приводить до значного зростання критичного розміру в залежності від фактору форми, числа віток та кутів між ними.

8. Вперше проведено цикл досліджень магнітної структури високодисперсних феромагнітних дендритів методами шумів Баркгаузена за допомогою спеціальної високочутливої апаратури. Показана можливість оцінки характеристик складу феромагнітних порошків та їх дисперсності за даними вимірювань спектральної щільності шумів Баркгаузена.

9. Доведена можливість існування в колоїдній частинці феромагнетика дендритної форми стабільної багатодомної магнітної структури, що дозволяє вирішити фундаментальну проблему фізичної природи аномальної магнітної жорсткості таких систем.

Так, в ланцюгу однодомних тетраедричних блоків заліза довжиною ~ 500 нм стало існують 8-10 доменів.

10. Принципи масштабної класифікації фізико-хімічних властивостей колоїдно-металевих систем запропоновано застосовувати до аналізу, розрахунку та прогнозування комплексу практично важливих характеристик композиційних матеріалів на базі колоїдних металів.

Розроблено та введено в практику ряд композиційних матеріалів спеціального призначення.

Основні результати дисертації опубліковані в наступних працях:

1. Хворов М.М., Даниленко Е.Е., Брык М.Т. Пространственная корреляция частиц дисперсного никеля в полимерной матрице // Коллоидн. журн. - 1980. - N 2. - С. 282-287.
2. Химченко Ю.И., Хворов М.М., Радкевич Л.С. Исследование структуры и электрофизических свойств металлополимеров. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. - 1982. вып. 14. - С. 31-39.
3. Химченко Ю.И., Хворов М.М., Чирков А.С., Косоруков А.А. Получение высокодисперсной меди путем термического разложения комплексов формиата меди с моноэтаноламином. // Порошковая мет. - 1983. - N 5, - С. 14-19.
4. Хворов М.М., Чирков А.С., Химченко Ю.И. Гранулометрический состав высокодисперсных порошков меди, полученных термораспадом комплексов Си(II) с моноэтаноламином. // Порошковая мет. - 1984. - N 4. С. 1-5.
5. Хворов М.М., Чирков А.С., Химченко Ю.И. Термическое разложение моноэтаноламиновых комплексов меди и никеля. // Укр. хим. журн. 1984. - т. 50, N 9, С. 924-928.
6. А.С. N 1082576 (СССР), МКИ<sup>3</sup> В22 F 9/30; В22 F 9/16. Способ получения порошков меди и никеля. / Химченко Ю.И., Хворов М.М., Чирков А.С. / Бюлл. изобр. N 12. - 1984. - С. 36..
7. А.С. N 1154087 (СССР), МКИ<sup>3</sup> В27 К 5/06. Способ модификации древесины. / Купчинов Б.И., Баранов Ю.Д., Шумилин В.А., Химченко Ю.И., Хворов М.М., Чирков А.С. / Бюлл. изобр. N 17 - 1985. - С. 49.
8. Химченко Ю.И., Хворов М.М., Чирков А.С., Надел Л.Г. Структура и свойства высокодисперсных порошков никеля, полученных термическим Коллоидн. журн. - 1984. - т. 45, N 1. - С. 175-179.
9. Пилипенко А.Т., Чирков А.С., Хворов М.М., Химченко Ю.И. Восстановление металла при термическом разложении комплексов Си(II) с мо-

- ноэтаноломином.//Докл.АН СССР.-1984-т.278, N 2.-С.375-378.
- 10.Амеличкина Т.Н.,Хворов М.М.,Желибо Е.П.,Швец Т.М.Физические характеристики металлополимерных композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и модифицированного железа.//Укр.хим.журн.-1985.- т.51, N 5.-С.548-551.
- 11.Хворов М.М.,Дудченко А.К.Структура частиц ультрадисперсного никеля, полученного термоллизом комплекса формиата никеля с моноэтаноломином.//Порошковая мет.-1986.-N 5.-С.1-5.
- 12.Хворов М.М.,Химченко Ю.И.,Чирков А.С.,Дудченко А.К.Изменение функции распределения частиц высокодисперсного никеля по размерам при возрастании продолжительности термораспада комплексов формиата никеля с моноэтаноломином.//Коллоид.журн.-1986.-т.47, N 3.- С.597-600.
- 13.Хворов М.М.,Химченко Ю.И.Образование частиц ультрадисперсного свинца при термораспаде комплексов формиата свинца с моноэтанол- амином.//Укр.хим.журн.-1987.-т.53, N 11.-С.1115-1117.
- 14.Хворов М.М.,Хімченко Ю.І.Хімічна кристалізація ультрадисперсних металевих частинок при термолізі амініх комплексів .//Вісн.АН УРСР.-1989.-N 2.-С.31-43.
- 15.Хворов М.М.,Швец Т.М.Масштабная классификация внутренних и внешних свойств металлических порошков и композиционных материалов на их основе.//Порошковая мет.-1990.-N 7.-С.48-55.
- 16.Хворов М.М.,Швец Т.М.Электрокристаллизация в двухслойной ванне высокодисперсных металлических частиц с фрактальной структурой// Сб."-Физикохимия ультрадисперсных систем".-Рига,1989.-С.196-197.
- 17.Хворов М.М.,Земляк Н.А.,Швитай В.А.,Швец Т.М.Свойства и структура порошков высокодисперсного железа, полученных при различных скоростях вращения дискового катода.//Порошковая мет.-1990.-

№ 9.-С.29-33.

18. Хворов М.М., Швитай В.А., Швец Т.М. Магнитные характеристики статистических смесей частиц высокодисперсного электролитического железа и диамагнитных порошков. // Порошковая мет.-1990.-№ 11.-С.83-87.
19. Васильев В.М., Хворов М.М., Швец Т.М., Швитай В.А., Ягло Г.И. Разработка и использование прибора по измерению спектра шумов Баркгаузена в высокодисперсных ферромагнитных частицах. // В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по приборостроению в области коллоидной химии и физико-химической механики. Яремча.-1990.-С.133.
20. Хворов М.М., Нигматуллин Р.Р. Фрактальные модели пространственной структуры высокодисперсных металлических частиц. // Физ. тв. тела.-1990.-т.32.№ 8,-С.2294-2297.
21. Хворов М.М. Критерии приближения к монодисперсности порошков высокодисперсных ферромагнетиков с анизодиаметрическими частицами. // Журн. прикл. химии.-1990.-т.45,№ 11.-С.2479-2484.
22. Хворов М.М., Амеличкина Т.Н., Желибо Е.П., Вембер В.Е. Влияние физико-химических факторов на распределение высокодисперсных металлических частиц в эпоксидной матрице. // Порошковая мет.-1991.-№ 1.-С.89-93.
23. Хворов М.М., Швец Т.М. Дендритная форма коллоидных металлических частиц. // Коллоид. журн.-1991.-т.53,№ 2.-С.564-570.

6.04.93г. Формат 60x84/16. Об"ем 2,25 п.л.  
 Зам. 94 Тираж 120 прим.  
 НДІП "МАСМА". Київ-180, пр.Палладіна, 46.

465240

AB 27.190

**AB 27.190**