

УДК 541.124 + 621.762

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ И НАНОПОРИСТЫХ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С МНОГОСВЯЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ИХ СПЕКАЕМОСТЬ В НЕСПРЕССОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2011 В. Н. Колесников

Нанодисперсные и нанопористые порошки кобальта и никеля, получаемые термолизом оксалатов и формиатов металлов, в свободно насыпанном состоянии представляют собой бидисперсную систему с большой удельной поверхностью и активностью к спеканию. Обсуждается механизм формирования пористых нано- и микро- частиц порошков кобальта и никеля с многосвязной поверхностью и особенности спекания, которое сопровождается линейной (до 40%) и объёмной (до 75%) усадкой при высокой остаточной пористости.

Ключевые слова: термолиз оксалатов и формиатов кобальта и никеля; нанодисперсные и нанопористые частицы порошка кобальта и никеля; многосвязная поверхность частиц металлов; спекаемость; магнитная восприимчивость; удельная поверхность; свободно насыпанное (непрессованное) состояние порошка.

Высокодисперсные порошки кобальта и никеля являются компонентами материалов, из которых изготавливаются двухкомпонентные мелкозернистые контакты на основе серебра для низковольтных электрических аппаратов [1]. Исходными веществами для их получения служат карбонаты, оксалаты и формиаты никеля, кобальта и серебра. Термическое разложение оксалатов и формиатов кобальта и никеля является примером креативной деструкции с самоорганизацией нано- и микро- структуры образующегося металла. Порошки кобальта и никеля, получаемые термолизом солей, в свободно насыпанном состоянии представляют собой бидисперсную (нано- и микро-) систему сростков кристаллов металла с большой удельной поверхностью и большой активностью к спеканию даже при относительно невысокой температуре (400-500 °С). Электронномикроскопические исследования показывают, что частица порошка металла (порошинка) представляет собой нанопористый агломерат (сросток) нанодисперсных кристаллов, образующихся при термолизе одного кристалла соли. Величина агломерата примерно соответствует величине кристалла соли (1 - 10 мкм), поэтому порошок металла представляет собой бидисперсную систему нано- и микрочастиц [2,3,8,12].

Превращение кристалла соли в порошок металла включает в себя два этапа: химический и диффузионный. После элементарного акта химической реакции образования атомов металла осуществляется их диффузионное перемещение, обеспечивающее превращения: атомы → кластеры → зародыши → нанокристаллы → сростки кристаллов. Существует несколько способов получения высокодисперсных порошков кобальта и никеля с различной величиной, морфологией и структурным состоянием частиц, а также с различной степенью их агрегации в свободном или спрессованном состоянии [2,3]. Влияние способа получения порошка на кинетику спекания и свойства спеченных образцов рассмотрено в ряде работ [1-6]. В частности, было установлено, что для ультрадисперсных (нанодисперсных) порошков металлов спекаемость имеет особенности кинетики и механизма переноса массы, обусловленные малым размером частиц порошка (10-100 нм). Это проявляется в высокой активности к спеканию даже при невысоких температурах, проходящему с участием таких механизмов переноса как поверхностная диффузия, коалесценция и зернограничное скольжение [5,6]. Отмеченные особенности присущи порошкам кобальта и никеля, представляющим собой компактные частицы с топологически односвязной поверхностью, например, карбонильного происхождения или полученных конденсацией паров металла. Представляет интерес исследование спекаемости нанодисперсных порошков этих металлов, состоящих из пористых частиц с большой удельной поверхностью, которая является топологически многосвязной [8,13]. Такие частицы, имеющие сквозные, открытые или закрытые нанопоры, образуются при термолизе кристаллогидратов некоторых солей кобальта, никеля, железа, серебра и др. При разложении кристалла соли величиной 1 - 10 мкм в нём одновременно образуется множество мельчайших бесформенных нанокристаллов металла. При их соприкосновении друг с другом, как проявление синергизма, формируется неравновесная

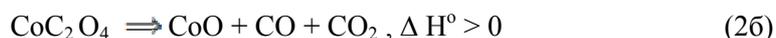
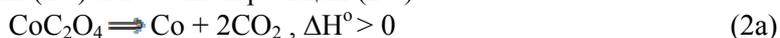
система – агломерат наночастиц – порошинка. В этой системе хаотически распределены очаги лапласова давления, обусловленные градиентами кривизны в местах соприкосновения (контакта) наночастиц. Совокупное действие этих очагов приводит к всестороннему сжатию за счет диффузионных потоков атомов и взаимного скольжения контактирующих частиц [4,5,12]. В данной работе рассмотрена спекаемость порошков кобальта и никеля, полученных при термическом разложении оксалатов и формиатов этих металлов. Полученные в данной работе результаты по измерению магнитной восприимчивости и зависимости усадки от времени спекания при термолизе солей никеля дополняют наши данные в работе [8].

Результаты и обсуждение.

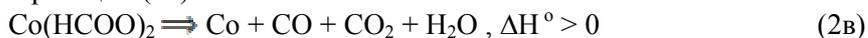
Методика получения порошка металла включает синтез соли и её термолиз в атмосфере газообразных продуктов реакции. 1. Оксалат кобальта $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с величиной кристаллов 1 - 5 мкм был получен осаждением из водного раствора щавелевокислого натрия при добавлении раствора азотнокислого кобальта. Термолиз соли проходит в две стадии: сначала дегидратация при температуре $\approx 240\text{-}270^\circ\text{C}$



а затем разложение при $330 - 380^\circ\text{C}$ в атмосфере ранее образовавшихся паров воды и газообразных продуктов основной реакции (2 а) и побочной реакции (2 б)



2. Формиат кобальта $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с величиной кристаллов 5-10 мкм был получен приливанием концентрированной муравьиной кислоты к свежесаживаемому карбонату кобальта. Дегидратация соли проходит при температуре $\approx 160^\circ\text{C}$ аналогично уравнению (1). Затем идет разложение обезвоженной соли при $\approx 260\text{-}300^\circ\text{C}$ в атмосфере ранее образовавшихся паров воды и газообразных продуктов реакции (2в):



Аналогично проводился синтез и термолиз оксалата и формиата никеля, что детально изложено в нашей работе [8]. Для изучения спекания порошков металлов были приготовлены образцы цилиндрической формы, полученные утряской порошка металла в цилиндрической трубке из кварцевого стекла. Торцы цилиндра из порошка делали плоскими и образец подвергался спеканию в атмосфере водорода.

Рассмотрим как происходит формирование фазы металла при нагревании его карбоксилатов на всех этапах превращения кристалла исходной соли в конечный продукт – частицы порошка. Происходящие при дегидратации структурные изменения в частице кристаллогидрата соли оказывают влияние на структуру частиц порошка кобальта и никеля, формирующихся при дальнейшем разложении обезвоженной соли. В структуре дигидратов оксалатов и формиатов кобальта и никеля молекулы воды входят в координационную сферу атомов металла. В оксалатах и формиатах атомы кислорода двух молекул воды находятся в аксиальном положении кислородного октаэдра вокруг каждого атома металла, а слои из лент – $\text{M} - \text{C}_2\text{O}_4 - \text{M} - \text{C}_2\text{O}_4$ – связаны между собой водородными связями и чередуются со слоями молекул воды [7], удаление которых служит причиной образования пор при дегидратации. При этом структура претерпевает существенные изменения. Наряду с фрагментацией блоков мозаики, сдвигом лент и слоев структурного мотива идет формирование протяженных, часто сквозных одномерных нанопор на месте удаляющейся воды. Эти изменения частично прослеживаются при анализе рентгенограмм, при измерении магнитной восприимчивости вещества и, кроме того, подтверждаются значительным возрастанием удельной поверхности дегидратированного порошка соли за счет образования открытых или сквозных нанопор [8]. Такие нано- и микропоры служат каналами для выхода газов при последующем разложении дегидратированных солей и влияют на формирование пор в каждой частице порошка кобальта и никеля. В таблице 1 приведены наши данные по адсорбции азота (метод БЭТ, 77 K [9]), показывающие возрастание удельной поверхности S ($\text{м}^2/\text{г}$) порошка оксалата кобальта почти на порядок при его дегидратации, и изменение её при последующем разложении соли и спекании образовавшегося порошка металла.

Таблица 1. Изменение удельной поверхности S ($\text{м}^2/\text{г}$) в процессе разложения оксалата кобальта при 380°C и при последующем прогреве образовавшегося порошка металла. Исходный порошок соли $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имел $S = 5 \text{ м}^2/\text{г}$. В скобках указана доля разложившегося порошка соли (α).

| После дегидратации соли при 230°C в течение 1 часа $S = 39 \text{ м}^2/\text{г}$ | После прогрева соли и образующегося порошка кобальта в течение указанного времени (минут) | | | |
|---|---|----------|----------|----------|
| | 5 (0,1) | 15 (0,4) | 30 (0,8) | 60 (1,0) |
| | 72 | 86 | 82 | 28 |

В результате дегидратации удельная поверхность обезвоженной соли увеличивается почти на порядок, что служит подтверждением образования пористой структуры. После дегидратации последующий термолиз на начальной стадии разложения (до $\alpha \leq 0,4$) сопровождается увеличением удельной поверхности S , а при возрастании степени разложения происходит уменьшение S вследствие взаимного припекания ранее образовавшихся нанокристаллов металла и частичного залечивания пор [5,6,8]. Результаты измерения магнитной восприимчивости согласуются с такими представлениями об изменениях в структуре соли при термолизе дигидрата и обезвоженной соли. В таблице 2 приведены наши данные об изменении удельной магнитной восприимчивости χ ($\text{см}^3/\text{г}$) в процессе термолиза, полученные методом Фарадея [10]. Выдержка в течение часа при температуре $\approx 320^\circ\text{C}$ дигидрата оксалата кобальта незначительно изменяет χ , несмотря на полное удаление воды. Это указывает на незначительное изменение парамагнитного состояния атома металла в результате удаления двух аксиально расположенных молекул воды кислородного октаэдра вокруг металла. Последующее возрастание χ указывает на то, что по мере разложения соли при $\alpha \geq 0,04$ начинают формироваться в ядрах реакции кластеры и зародыши ферромагнетика. Величина их постепенно увеличивается до тех пор пока вся соль не превратится в нанокристаллы металла и наступит ферромагнитное насыщение.

Таблица 2. Изменение удельной магнитной восприимчивости χ ($\text{см}^3/\text{г}$) в процессе термолиза оксалата кобальта при 350°C и оксалата никеля при 340°C , α – доля разложившегося вещества.

| Вещество | $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | CoC_2O_4 | Доля разложившегося вещества (α) | | | | | | | |
|-------------|--|----------------------------|--|----------------------------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | | (0,04) | (0,1) | (0,2) | (0,3) | (0,5) | (0,7) | (1,0) | |
| $\chi 10^6$ | 57,2 | 61,9 | 64,1 | 66,9 | 115,2 | 352,5 | 765,8 | 11563 | – | |
| Вещество | $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | NiC_2O_4 | Доля разложившегося вещества (α) | | | | | | | |
| | | | 0,01 | (0,1) | (0,12) | (0,2) | (0,25) | (0,5) | (0,7) | (1,0) |
| $\chi 10^6$ | 19,9 | 22,3 | 24,3 | 37,4 | 189,2 | 354 | 756 | 1506 | 4906 | 8206 |
| Вещество | $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ | $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ | | | | | | |
| | | | | | $\chi 10^6$ | 54,1 | 55,6 | 17,1 | 18,2 | |

По мере развития термолиза дегидратированной соли по уравнениям 2 а,б,в кристалл соли и фаза металла *in statu nascendi* претерпевают химическое диспергирование вследствие нескольких причин. Множественность центров разложения в объёме и на поверхности кристалла соли, которыми являются дефекты кристаллической структуры и поверхность (внешняя и внутренняя поверхность пор, возникших при дегидратации), способствуют формированию ультрадисперсных кристаллов металла. Как отмечается во многих работах, например [3,4,11], разложение соли начинается не только на внешней и внутренней поверхности кристалла, но и в объёме на дефектах структуры. Механические напряжения в таких ядрах могут приводить к диспергированию вследствие растрескивания кристалла соли. Ещё одной причиной является значительный отрицательный объёмный эффект ($\Delta V / V \approx -70\%$), обусловленный различием плотности соли и металла ($2,3$ и $8,9 \text{ г/см}^3$, соответственно). Одновременно, по мере соприкосновения образовавшихся нанокристаллов металла, идет их взаимное припекание по механизму поверхностной диффузии и пластического течения [4,5], приводящее к образованию нанопористого сростка-агломерата наночастиц металла. Совместное действие факторов диспергирования и припекания приводит к своеобразной самоорганизации системы, заключающейся в том, что каждый крис-

талл соли превращается в порошок металла, представляющую собой сросток-агломерат нанокристаллов металла, величиной 10-100 нм, имеющий фрактальную структуру с разветвленной сетью сквозных, тупиковых и закрытых пор [12]. Величина сростков, в среднем, соответствует величине кристалла исходной соли, а степень агрегирования нанокристаллов в такой порошок зависит от условий разложения, увеличиваясь, как правило, с повышением температуры и длительности нагрева. На рис.1 приведены электронно-микроскопические снимки кристаллов оксалата и формиата кобальта и образовавшиеся из них частицы порошка кобальта (УЭМВ - 100К, 75 кВ). Нанопоры, возникшие при дегидратации соли, в процессе дальнейшего разложения преобразуются в микропоры, хорошо видные на рис.1 б,в,д. Сквозные поры, пронизывающие частицу порошка, определяют многосвязность поверхности, которая топологически гомеоморфна сфере с n ручками, где каждая из n ручек соответствует сквозной поре [13]. По мере формирования сростков взаимное припекание нанокристаллов сопровождается уменьшением удельной поверхности S .

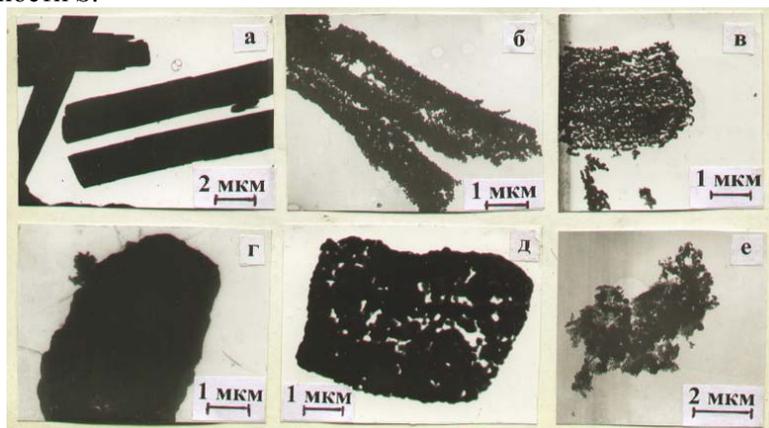


Рис. 1. Кристаллы солей и полученные из них частицы порошка кобальта: а – оксалат кобальта; б, в – пористый сросток нанокристаллов кобальта, образовавшийся из одного кристалла соли; г – кристалл формиата кобальта; д – полученный из кристалла формиата пористый сросток нанокристаллов кобальта; е – бесформенный сросток из слегка спеченных нанокристаллов кобальта, полученный при быстром нагреве формиата кобальта.

Площадь поверхности сначала возрастает при дегидратации и разложении соли, а затем уменьшается в результате спекания (см. таблицу 1).

Необходимо отметить, что вышеизложенное справедливо при скорости нагрева солей $\approx 1-10$ град/минуту. Если скорость нагрева сильно повысить до $\approx 50-100$ град/мин, то за счет давления выделяющихся газов наблюдается разброс образующихся наночастиц металла. В результате создается фрактальная структура порошинки в форме размытого облака слегка спеченных частиц металла, см. рис. 1 е.

Спекание свободно насыпанного (неспрессованного) порошка.

Полученный порошок металла представляет собой бидисперсную систему из частиц величиной 20 - 100 нм, агрегированных в пористые сростки величиной 5 - 10 мкм, имеющие большую пористость и шероховатую поверхность. Пористость Θ_0 такого свободно насыпанного порошка после утряски составляла $\Theta_0 \approx 90$ %. Эффективное давление всестороннего сжатия P , создаваемое капиллярными лапласовскими силами в местах контакта частиц, должно при нагреве приводить к уплотнению как отдельных порошинок-сростков, так и порошка в целом, $P = \sigma(1 - \Theta)/L$, где σ - удельная поверхностная энергия, Θ - пористость, L - величина частиц [4,5]. На начальной стадии спекания при столь большой начальной пористости Θ_0 должна идти более компактная укладка частиц порошка с помощью поворотов и смещений их как целого относительно друг друга [3-6]. При этом капиллярные и гравитационные силы придают этим множественным смещениям характер стягивания частицы порошка в более компактную систему. Кроме того, усадка самих отдельных сростков также способствует смещению порошинок как целого [4,12]. Все эти механизмы, в совокупности, обеспечивают весьма значительный реологический эффект объемной усадки на начальной стадии спекания, т.е. в первые 1 - 5 мин при соответствующей температуре [8].

Таблица 3. Данные по спеканию свободно насыпанного порошка кобальта в течение 1 часа в атмосфере водорода. $\Delta L/L$ - линейная усадка образца (%), $\Delta V/V$ - объёмная усадка (%), d_0 - начальная плотность образца ($г/см^3$), d_c - плотность спеченного образца, Θ_0 и Θ_c - пористость начальная и после спекания (%), K - коэффициент активности к спеканию ($K = V_c / V_0$), где V_0, V_c - объём пор до и после спекания.

| $T, ^\circ C$ | $\Delta L/L$ | $\Delta V/V$ | d_0 | Θ_0 | d_c | Θ_c | K |
|----------------------------------|--------------|--------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| Для порошка из оксалата кобальта | | | | | | | |
| 400 | 9,88 | 26,9 | 0,573 | 0,935 | 0,788 | 0,911 | 0,711 |
| 500 | 18,7 | 47,9 | 0,568 | 0,923 | 1,09 | 0,878 | 0,488 |
| 600 | 29,6 | 65,5 | 0,594 | 0,933 | 1,73 | 0,806 | 0,295 |
| 700 | 30,8 | 67,8 | 0,605 | 0,932 | 1,89 | 0,748 | 0,223 |
| 800 | 37,0 | 76,1 | 0,647 | 0,927 | 2,51 | 0,692 | 0,181 |
| Для порошка из формиата кобальта | | | | | | | |
| 400 | 10,2 | 25,1 | 0,570 | 0,931 | 0,77 | 0,920 | 0,780 |
| 500 | 22,5 | 44,2 | 0,564 | 0,930 | 1,01 | 0,887 | 0,528 |
| 600 | 31,8 | 63,9 | 0,601 | 0,935 | 1,66 | 0,814 | 0,316 |
| 700 | 40,9 | 75,4 | 0,606 | 0,932 | 2,47 | 0,722 | 0,251 |

В таблице 3 представлены результаты спекания порошков кобальта из оксалата и формиата кобальта в течение одного часа при разных температурах в атмосфере водорода, препятствующего окислению металла кислородом воздуха. Аналогичные результаты для порошка никеля приведены в нашей работе [8]. При спекании порошков с многосвязной поверхностью обращают на себя внимание несколько особенностей по сравнению с обычными порошками из компактных частиц примерно такой же дисперсности [3-6]. 1. Малый насыпной вес порошка металла, большие значения начальной пористости Θ_0 (до 90 %) и после спекания Θ_c (до 70%). 2. Имеют место очень высокие значения линейной (до 40%) и объёмной (до 75%) усадки, достигаемые, в основном, в процессе нагрева и в первые минуты изотермической выдержки, что видно из данных таблицы 4. 3. Сравнительно низкие температуры спекания с большой усадкой (500 - 600 $^\circ C$). 4. Большие изменения с ростом температуры коэффициента активности к спеканию $K = V_c / V_0$, где V_0, V_c - объём пор до и после спекания, d_0, d_c - плотность неспрессованного порошка кобальта до и после спекания, а $K = [(d_k - d_c) d_0 / (d_k - d_0) d_c]$, d_k - плотность компактного кобальта. 5. Порошок оксалатного происхождения имеет большую активность к спеканию по сравнению с формиатным. Также отметим замедление спекаемости при $T \approx 700 - 800 ^\circ C$.

Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что при быстром нагреве такого порошка до более высокой температуры возрастает вероятность образования закрытых газонаполненных пор, оказывающих замедляющее действие на усадку при спекании. Этот же фактор, по видимому, искажает характер зависимости $\ln(\Delta V/V)$ от $1/T$, которая прямолинейна при $T \leq 600 ^\circ C$, с отклонением от линейности при более высокой температуре. По видимому, это отклонение обусловлено не сменой механизма переноса атомов металла, а тормозящим действием образующихся закрытых газонаполненных пор. Эффективная энергия активации усадки, найденная по наклону прямолинейного участка при $T \leq 600 ^\circ C$ составляет около 20 кДж/моль.

Таблица 4. Зависимость пористости Θ_c (%), линейной $\Delta L/L$ (%) и объёмной $\Delta V/V$ (%) усадки от продолжительности спекания t (минут) для свободно насыпанных порошков кобальта и никеля при температуре спекания $T = 600 ^\circ C$.

| t , мин. | Порошок Со из оксалата кобальта | | | Порошок Со из формиата кобальта | | | Порошок Ni из оксалата никеля | | | Порошок Ni из формиата никеля | | |
|---------------|---------------------------------------|--------------|------------|---------------------------------------|--------------|------------|-------------------------------------|--------------|------------|-------------------------------------|--------------|------------|
| | $\Delta L/L$ | $\Delta V/V$ | Θ_c | $\Delta L/L$ | $\Delta V/V$ | Θ_c | $\Delta L/L$ | $\Delta V/V$ | Θ_c | $\Delta L/L$ | $\Delta V/V$ | Θ_c |
| 0 | - | - | 93,3 | - | - | 90,2 | - | - | 90,3 | - | - | 92,6 |
| 1 | 14,9 | 25,1 | 88,9 | 16,1 | 24,0 | 89,1 | 16,6 | 26,1 | 85,2 | 30,7 | 62,7 | 73,3 |
| 5 | 22,4 | 53,3 | 85,7 | 25,0 | 52,2 | 85,9 | 25,0 | 53,0 | 79,3 | 35,4 | 71,3 | 70,6 |
| 15 | 25,1 | 60,2 | 83,3 | 28,2 | 57,3 | 84,3 | 31,7 | 64,3 | 72,8 | 37,5 | 73,6 | 67,9 |
| 30 | 27,6 | 62,6 | 82,1 | 30,9 | 61,8 | 82,3 | 35,4 | 68,6 | 69,0 | 38,3 | 75,3 | 65,7 |
| 60 | 29,9 | 65,5 | 80,7 | 31,8 | 63,9 | 81,4 | 38,1 | 73,5 | 63,2 | 38,7 | 76,7 | 63,7 |
| 120 | 32,0 | 69,4 | 79,2 | 34,1 | 67,1 | 79,4 | 40,2 | 75,1 | 59,9 | 39,4 | 77,0 | 63,4 |

Обобщающий вывод состоит в том, что при термоллизе оксалатов и формиатов кобальта и никеля образуются нанопористые и нанодисперсные порошки металлов с большой удельной поверхностью, которые, в свободно насыпанном состоянии вследствие своей неравновесности проявляют большую активность к спеканию при сравнительно невысокой температуре с сохранением значительной остаточной пористости.

Литература

1. Колесников В. Н., Юдин Б. А. Композиционные материалы для контактов низковольтных электрических аппаратов и пути повышения их качества. //Вісник Харк. нац. ун-та. -2001, № 532. Хімія. - вип. 7(30). - С. 85.
2. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. - М.: Металлургия. -1969. 500 с.
3. Скороход В. В., Солонин С. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. - Киев: - Наукова думка. - 1990. 248 с.
4. Скороход В. В. Солонин С. М. Физико-металлургические основы спекания порошков. - М.: Металлургия. - 1984. 159 с.
5. Гегузин Я. Е. Физика спекания. - М.: Наука. - 1984. 309 с.
6. Физико-химия ультрадисперсных систем. Под редакцией Тананаева И. В. - М.: Наука. - 1987. 256 с.
7. Lagier J., Pezerat H. C. R. Acad. Sci. - Paris.- 1967. T.264. Ser. C. №6. S. 496-499.
8. Колесников В. Н., Попов Р. И. Получение высокодисперсного порошка никеля с многосвязной поверхностью и его спекаемость в свободно насыпанном состоянии. //Вестник Харьк. нац. ун - та. - 2000, №477. Химия. - вып. 5(28). С. 40.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: МИР. - 1984. 310 с.
10. Carlin R. L. Magnetochemistry. Springer - Verlag. Berlin, New York, Tokyo. 1986.
11. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. - М.: МИР. - 1983. 359 с.
12. Колесников В.Н. Спекаемость порошка никеля и кобальта в процессе его образования при разложении солей в вакууме. //Порошковая металлургия. - 1992, №7. С. 30.
13. Фоменко А. Г. Наглядная геометрия и топология: математические образы в реальном мире. - М.: Изд-во МГУ, ЧеРо. - 1998. 416 с.

References

1. Kolesnikov V. N., Judin B. A. Visn. Hark. nac. univ. 2001. № 532, Ser. Him., issue 7(30), P 85. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/09.pdf>] [in Russian].
2. Aisencolb F. Uspehi poroskovoi metallurgii. - M.: Metallurgiya. - 1969.
3. Skorohod V. V., Solonin S. M., Uvarova I. V. Himicheskie, diffusionnie i reologicheskie processi v tehnologii porohkovih materialov. Kiev.: - Nauk. dumka. - 1990. 248 s.
4. Skorohod V. V., Solonin S. M. Fiziko-metallurgicheskie osnovi spekaniya porohkov. - M.: Metallurgiya. - 1984. 159 s.
5. Geguzin Ya. E. Phusic des sinterus. Grundstoff industrie Leipzig. 1973.
6. Fizico-himiya ultradispersnih sistem. Pod redakciey akad.Tananaeva I. V. - M.: - Nauka. - 1987. 256 s.
7. Lagier j., Pezerat H. C. R. Acad. Sci. - Paris. - 1967. T.264. Ser. C. №6. S. 496 - 499.
8. Kolesnikov V. N., Popov R. I. Visn. Hark. nac. univ. 2000. №477. Ser. Him., issue 5(28). P. 40 [ISSN 2220 - 637X (print), ISSN 2220 - 6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/>] [in Russian].
9. Gregg S. J., Sing K. S. V. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, Inc. London, New York, 1982.
10. Carlin R. L. Magnetochemistry. Springer - Verlag. Berlin, New York, Tokyo. 1986.
11. Brown M. E., Dollimore D., Galvey A.K. Reactions in the solid state. V. 22. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam – Oxford – New York. 1980.

12. Kolesnikov V. N. Spekaemost porohka nikelya i kobalta v processe ego obrazovaniya pri razlogenii solej v vakuume. //Porohkovaya metallurgiya. - K.: - 1992. №7. S. 30.
13. Fomenko A. T. Visual geometry and topology. Springer. 1994.

Поступила в редакцию 25 июня 2011 г.

В. М. Колесніков. Одержування нанодисперсних та нанопористих порошків кобальту та нікелю з багатозв'язковою поверхністю та їх спіканність в непрессованому стану.

Нанодисперсні та нанопористі порошки кобальту та нікелю, одержувані термолізом оксалатів та форміатів металів, у вільно насипаному стану представляють собою бідисперсну систему с великою активністю к спіканню. Обговорюється механізм формування пористих нано- та мікрочастинок порошків кобальту та нікелю з багато зв'язковою поверхністю та особливості спікання, яке супроводжується лінійчастою (до 40%) та об'ємною (до 75%) усадкою при високої залишкової поруватості.

Ключові слова: термоліз оксалатів та форміатів кобальту та нікелю; нанодисперсні та нанопористі частинки порошку кобальту та нікелю; багатозв'язкова поверхність частинок металів; спікання; магнітна сприйнятливність; питома поверхність; вільно насипане (непрессоване) становище порошку.

V. N. Kolesnikov. Preparation of nanodispersed and nanoporous cobalt and nickel powders with multilinked surface and its sintering in non-pressed state.

Nanodispersed and nanoporous cobalt and nickel powders prepared by thermal decomposition of metals oxalate and metals formiate in a freely poured state are a bidispersed systems with a great activity to sintering. A mechanism of formation of porous nano- and microparticles of cobalt and nickel powders with a multiply connected surface and peculiarities of sintering, which is accompanied by linear (up to 40%) and volume (up to 80%) shrinkade at high residual porosity, are discussed.

Key words: thermal decomposition of cobalt and nickel oxalates and formiates; nanodispersed and nanoporous particles of cobalt and nickel powders; multilinked surface particles of metals; sintering; magnetic susceptibility; specific surface; a freely poured nonpressed state of powders.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).