

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

НГУЕН Тиен Хиеп

**ПОЛУЧЕНИЕ Fe-Co-Ni НАНОПОРОШКОВ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ
С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Конюхов Юрий Владимирович

Москва – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Для развития многих отраслей промышленности необходимо создание функциональных и конструкционных материалов с новыми улучшенными свойствами. Значительный прогресс достигнут при использовании с этой целью нанопорошков (НП) металлов как в виде наполнителей для композитных материалов, так и в качестве модифицирующих добавок для порошковой металлургии. На настоящий момент разработано множество способов получения НП различного элементного состава и показана перспективность их применения. Тем не менее, темпы внедрения НП в промышленность остаются достаточно медленными, а объем их собственного производства – небольшим.

Основной проблемой на пути внедрения металлических НП в производство является недостаточная прогнозируемость свойств материалов, полученных на их основе. Возникновение данной проблемы обусловлено тем, что размер частиц НП соизмерим с критическими параметрами, такими как размер магнитных доменов, размер зерен и т. д. Поэтому незначительные изменения морфологии и размера частиц могут привести к скачкообразным изменениям свойств материалов на их основе.

Для многокомпонентных НП ситуация осложняется неравномерным распределением компонентов в объеме, приводящим к сегрегации отдельных фаз, наличием фазовых превращений в системе на всех стадиях синтеза, обилием межфазных границ разного состава, на каждой из которых происходят характерные явления фазообразования и спекания. Большое количество границ раздела также приводит к увеличению возможности загрязнения целевого материала примесями при контакте с используемыми в процессах спекания устройствами.

Для прогнозирования магнитных свойств, полученных из НП материалов созданы феноменологические модели, описывающие их связь с параметрами системы металлических наночастиц (НЧ), но границы применимости данных моделей к нанодисперсным системам на практике до сих пор не определены, что обусловлено сложностью получения набора реальных объектов (НЧ металлов определенного размера и формы). Особенно это касается НП, имеющих перспективы промышленного применения, то есть полученных методами, позволяющими синтезировать их в большом объеме.

Одним из таких методов является химико-металлургический. Ранее была показана возможность управления дисперсностью и морфологией частиц железа, полученных данным методом, что позволяет предположить возможность синтеза НЧ кобальта и никеля с заданными размерами и морфологией и экспериментально исследовать влияние данных параметров на функциональные свойства материалов на их основе.

Дополнительным преимуществом метода является возможность добиться на стадии осаждения равномерного распределения компонентов в многокомпонентных смесях. Однако до сих пор не определены процессы, происходящие при металлизации многокомпонентных гидроксидных прекурсоров, во многом ответственные за свойства финальных НП.

Таким образом, разработка способов получения однокомпонентных и многокомпонентных НП металлов с заданными размерами и морфологией и исследование свойств материалов на их основе актуальны как для внедрения металлических НП в производство, так и для углубления теоретических исследований с целью выявления связи между их размером, составом и свойствами.

Цель работы

Разработка способов получения НП Fe, Co, Ni и Fe-Co-Ni нанокompозиций с регулируемой дисперсностью химико-металлургическим методом, исследование их магнитных структурных и механических свойств.

Задачи исследования

- Изучение влияния добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) додецилсульфата натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ (ДСН) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ (ЭДТА- Na_2) при осаждении кислородсодержащих прекурсоров на дисперсность и морфологию восстановленных НП Fe, Co и Ni.
- Получение набора НП Fe, Co и Ni с различным размером частиц.
- Исследования зависимости магнитных свойств металлических НП Fe, Co и Ni от их дисперсности.
- Изучение процессов металлизации гидроксидных нанодисперсных Fe-Co-Ni композиций с различным содержанием Fe.
- Исследование влияния температуры восстановления ($T_{\text{в}}$) и содержания Fe на состав, структуру и магнитные свойства Fe-Co-Ni нанокompозиций.
- Анализ влияния добавок НП Fe, Co и Ni на механические свойства спеченных изделий, получаемых методами искрового плазменного спекания (ИПС) и холодного прессования с последующим спеканием (ХП-С).

Научная новизна работы

- Предложен подход для управления дисперсностью НП Fe, Co и Ni путем добавок ДСН и ЭДТА- Na_2 на стадии осаждения соответствующих гидроксидов, позволяющий проводить процесс восстановления НП, зафиксировав оптимальный температурно-временной режим.
- Установлены зависимости коэрцитивной силы H_c от размеров частиц НП Fe, Co и Ni, полученных химико-металлургическим методом при одном и том же температурно-временном режиме процесса металлизации.
- Показано, что образующиеся в виде промежуточных продуктов шпинельные фазы снижают температуру восстановления кислородсодержащих Fe-Co-Ni нанокompозиций.
- Выявлены закономерности изменения магнитных свойств Fe-Co-Ni нанокompозиций в зависимости от состава и температуры восстановления.
- Определены параметры процессов спекания и измерены механические свойства полученных материалов для образцов микронных порошков Fe и Co, модифицированных НП Fe, Co и Ni при использовании ИПС и ХП-С.
- Показано, что увеличение относительной плотности спеченных изделий при модифицировании микронных порошков Co и Fe нанопорошками Co и Fe выше при использовании метода ХП-С, чем при ИПС.

Практическая значимость работы

- Определены условия синтеза НП Fe, Co и Ni, позволяющие регулировать их дисперсность на стадии осаждения прекурсоров.
- Определен диапазон изменения магнитных свойств НП Fe, Co и Ni при изменении размера частиц, что необходимо для получения материалов с заданными магнитными характеристиками.

- Определены условия получения и составы Fe-Co-Ni нанокomпозиций, имеющих широкий потенциал применения в качестве наполнителей для магнитных резин, защиты ценных бумаг от подделок, а также в устройствах, использующих принцип магнитного сцепления.

- Определены составы, режимы и способы обработки модифицированных нанопорошками Fe, Co и Ni микронных порошков с целью улучшения механических и прочностных характеристик спеченных изделий на их основе.

- Установлена глубина растворения углерода в кобальтовых образцах в ходе ИПС.

Основные положения, выносимые на защиту

- Показана возможность направленного изменения размерных и магнитных свойств НП Fe, Co и Ni путем введения ПАВ на стадии осаждения гидроксидов без изменения температурно-временных режимов процесса металлизации.

- Показаны образование шпинельных фаз в процессе металлизации гидроксидных Fe-Co-Ni прекурсоров и их роль в снижении температуры металлизации нанокomпозиций.

- Обосновано введение НП при получении спеченных изделий, обеспечивающее повышение плотности и улучшение механических характеристик при модификации микронных порошков Fe и Co соответствующими нанопорошками, полученными химико-металлургическим методом при введении их в количестве 0,5 масс. %.

- Установлено влияние состава и температуры восстановления на параметры кристаллической решетки и магнитные свойства нанодисперсных систем Fe-Co-Ni.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на конференциях:

- 22-я Международная конференция по постоянным магнитам, Суздаль, Россия, 2019.

- 27-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020», МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 2020.

- 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2020.

- 10-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, 2021.

- Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», БГТУ, Минск, Беларусь, 2020.

- 2-я Научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии», ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия, 2020.

- 9-я Межвузовская конференция-конкурс имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», Санкт-Петербург, Россия, 2020.

- Международная научно-практическая конференция молодых исследователей имени Д.И. Менделеева, ТИУ, Тюмень, Россия, 2021.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в данной работе результатов подтверждается применением аттестованного комплекса прецизионного оборудования, большим объемом экспериментов и корреляцией полученных результатов с работами других авторов.

Личный вклад автора

Автор лично выполнил анализ литературных данных по теме диссертационной работы, провел экспериментальные исследования, обработку, обобщение результатов, участвовал в научных конференциях и в написании научных статей. Автор сформулировал основные положения и выводы работы. Обсуждение и интерпретация результатов исследования проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных материалов.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору Рыжонкову Дмитрию Ивановичу, профессору Левиной Вере Васильевне, а также всем сотрудникам кафедры ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС» за помощь в подготовке работы и ценные замечания.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликованы 14 печатных работ, в том числе 6 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК / Scopus / WoS и 8 тезисов докладов в сборниках научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация содержит перечень сокращений, введение, 5 глав, выводы и список литературы. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 11 таблиц, 20 формул и 2 приложения. Список литературы включает 186 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулирована цель, поставлены задачи исследования, приведены научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы

В главе 1 представлен литературный обзор по методам получения наноматериалов, преимущества химико-металлургического метода по сравнению с другими, приведены основные области применения НП на основе Fe, Co и Ni. Проанализированы преимущества и недостатки ПАВ с целью их выбора и использования при получении НМ с регулируемой дисперсностью.

Изучена литература о магнитных материалах на основе Fe, Co и Ni. Рассмотрена возможность использования магнитных НП и нанокompозиций системы Fe-Co-Ni в ряде областей техники, также рассмотрены литературные данные о методах гомогенизации полидисперсных порошковых систем, преимущества и недостатки метода порошковой металлургии, в том числе ИПС и ХП-С.

В заключении по главе сделаны выводы о целесообразности получения НП на основе Fe, Co и Ni химико-металлургическим методом, исследованы процессы их металлизации из гидроксидных прекурсоров и применение изученных образцов в связи с их физико-химическими свойствами в качестве магнитных материалов и модификаторов спеченных изделий.

ГЛАВА 2. Исходные материалы и методы исследования

В качестве гидроксидных прекурсоров для получения металлических НП Fe, Co и Ni, а также тройных композиций на их основе методом химического осаждения при pH = 9–11 были использованы водные растворы: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-02-553-96), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4528-78 ч. д. а.) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4055-78 ч. д. а.) с концентрацией 5 масс. % и NaOH 10 масс. %. В качестве ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия – ДСН и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА- Na_2 в концентрации 0,3 и 0,1 масс. %.

Fe-Co-Ni наноконпозиции с разным содержанием железа получены соосаждением из растворов нитратов железа, кобальта и никеля при pH = 11. Молярное соотношение Fe, Co и Ni в трех сериях образцов составляло 1:1:1, 3:1:1 и 5:1:1 соответственно.

Получение гидроксидов металлов и тройных композиций проводили на установке, состоящей из реактора, снабженного мешалкой с регулируемой скоростью вращения. Контроль pH осуществлялся pH-метром «Эксперт-001», показатели которого непрерывно обрабатывались компьютером. Полученные гидроксиды сушили при температуре 40–80 °C в течение 2–3 суток. Высушенные гидроксиды измельчали в мельнице-ступке «Pulverisette 2» (Германия).

Металлизацию в токе водорода проводили в течение 1 ч в печи сопротивления фирмы Carbolite (Великобритания) при температурах 400, 265 и 280 °C для Fe, Co и Ni соответственно. Под металлизацией имеются в виду процессы дегидратации, разложения и восстановления. Для изучения влияния дисперсности НП Fe, Co и Ni на их магнитные свойства кроме полученных в работе образцов были использованы микронные порошки (МП) Fe (марки ПЖР 3.100.30, ГОСТ 9849-86), Co (марки ПК-1у, ГОСТ 9721-79) и Ni (марки ПНЭ-1, ГОСТ 9722-97). Перед магнитными исследованиями все микронные порошки выдерживали при температуре 500 °C в токе водорода в течение часа с целью удаления образовавшихся при хранении оксидов.

Для приготовления порошковых шихт использовались МП Co и Fe (марки, указанные выше). При наномодифицировании МП были использованы 0,5 масс. % НП Fe, Co и Ni, усредненные размеры которых составили 94, 67 и 82 нм соответственно. Для смешивания микронных и наноразмерных порошков использовали в течение 3 мин магнитную мельницу «УАП-3» (Россия) и в течение 40 мин турбулентный смеситель «Турбула С 2.0» (Россия).

Спекание микронных порошковых образцов Co и Fe проводили методом ИПС на установке «LABOX-650» (Япония) в вакууме в температурном интервале 700–1000 °C при мощности проходящего тока 500–2500 А, скорости нагрева 50 °C/мин, давлении прессования 50 МПа, времени изотермической выдержки 5 мин, 27 г образцов порошка Co и Fe загружали в матрицу с внутренним диаметром 30 мм и спекали. Температуры спекания образцов МП Co составляли 700, 800, 900 и 1000 °C, а Fe – 1000 °C. После спекания образцы представляли собой диски диаметром 30 мм и высотой $4,2 \pm 0,1$ мм, которые были разрезаны и отполированы для дальнейшего исследования.

С целью сравнения влияния добавок НП на свойства спеченных изделий, полученных разными методами, были приготовлены три образца состава Fe + 0,5 масс. % C с модифицированиями (0,5 масс. % НП Co и Ni). Перед спеканием шихты подвергались статическому холодному прессованию на гидравлическом прессе «2ПГ-125» (Россия) под давлением 450 МПа. Полученные заготовки призматической формы спекались методом ХП-С в вакуумной печи «ВМС-22-10,5» (Россия) при 1000 °C в течение 1 ч.

Для изучения опытных образцов использовали: термогравиметрический (ТГ) анализатор «SDT Q600» (США); анализатор удельной поверхности ($S_{уд}$) «NOVA 1200» (США); рентгеновский дифрактометр «Дифрей 401» (Россия); магнитометр «Lake Shore 7410» (США); сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) «TESCAN VEGA 3 SB» (Чехия), «JEOL JSM-6700F» (Япония); просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) «LEO 912 AB Omega» (Германия); оптический микроскоп «Axio Observer D1m» (Германия); пикнометр «Ultrapycnometer 1000» (США); микротвердомер «Tukon 1102» (Германия); твердомер «TP 5006 M» (Россия); испытательную машину «Instron 5966» (Швейцария).

ГЛАВА 3. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и магнитные свойства нанопорошков Fe, Co и Ni

В научной литературе имеются данные, что управление размером и морфологией НЧ металлов в рамках химико-металлургического метода можно осуществить посредством изменения температурно-временных параметров процесса восстановления. Однако для того, чтобы агрегаты разделялись на отдельные частицы и равномерно распределялись в модифицируемом материале, необходимо проводить эти процессы в достаточно узком температурно-временном интервале. Поэтому в данной работе управление размером частиц осуществлялось посредством введения ПАВ на стадии осаждения гидроксидных прекурсоров.

Результаты исследования размеров, морфологии и величины удельной поверхности НП Fe, Co и Ni, полученных без ПАВ и с их использованием, приведены в таблице 1. Применение ПАВ позволило получить более дисперсные частицы в случае, когда их концентрация составляла 0,1 масс. %. При этом $S_{уд}$ НП Fe и Ni увеличивается в 1,7–2,2 и 2,1–2,2 раза соответственно. В случае НП Co при введении на стадии осаждения ДСН значение $S_{уд}$ НП Co увеличилось в 3 раза, в то время как в случае применения ЭДТА- Na_2 это дает увеличение удельной поверхности всего в 1,5 раза. При увеличении концентрации ПАВ до 0,3 масс. % размер частиц растет, что также может быть использовано для получения заданных характеристик.

Таблица 1 – Размерные характеристики металлических нанопорошков Fe, Co и Ni, полученных из гидроксидных прекурсоров, осажденных без ПАВ и в их присутствии

Образец	Условия получения	T_B , °C	$S_{уд}$, m^2/g	$D_{БЭТ}$, нм	$D_{ПЭМ}$, нм	$D_{СЭМ}$, нм	ОКР, нм
НП Fe	без ПАВ	400	8,5	90	58	66	37
	с 0,1 масс. % ДСН		14,5	53	51	60	38
	с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2		18,6	41	50	63	39
	с 0,3 масс. % ЭДТА- Na_2		5,8	131	—	187	—
НП Co	без ПАВ	265	7,0	96	55	83	19
	с 0,1 масс. % ДСН		20,7	33	41	43	19
	с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2		10,3	65	46	56	19
	с 0,3 масс. % ЭДТА- Na_2	285	4,7	143	—	122	36
НП Ni	без ПАВ	280	6,9	98	44	71	26
	с 0,1 масс. % ДСН		15,2	44	28	47	29
	с 0,1 масс. % ЭДТА- Na_2		14,6	46	31	53	28
	с 0,3 масс. % ЭДТА- Na_2		2,3	293	—	265	73

При сравнении средних размеров частиц, полученных по данным измерения удельной поверхности ($D_{БЭТ}$) и СЭМ-микрофотографий ($D_{СЭМ}$), можно отметить, что $D_{БЭТ}$ для НП, полученных из прекурсоров, осажденных без ПАВ, всегда больше $D_{СЭМ}$. Обратная закономерность наблюдается для НП, полученных металлизацией гидроксидов, осажденных в присутствии ПАВ. Усреднение по всем значениям позволяет обнаружить, что размер частиц по данным СЭМ-микрофотографий всего на 5 % меньше, чем по данным измерения удельной поверхности. Усредненный размер частиц, полученных по данным ПЭМ-микрофотографий ($D_{ПЭМ}$), оказывается на 25–30 % ниже по сравнению с $D_{БЭТ}$ и $D_{СЭМ}$. Данный факт может объясняться особенностями приготовления образцов для исследования.

Методом энергодисперсионной спектроскопии следов серы в исследуемых образцах не обнаружено.

По данным рентгенофазового анализа НП Fe, Co и Ni содержат только металлические фазы. В таблице представлены средние значения ОКР (область когерентного рассеяния), рассчитанные из уширений рентгеновских линий по методике Шеррера. Из представленных данных следует вывод, что для заданной температуры восстановления при одинаковом времени обработки НП Fe, Co и Ni характеризуются равновесным значением размера ОКР. Средний размер ОКР для НП Fe выше, чем для НП Co и Ni, из-за более высокой температуры восстановления. Сопоставление значений ОКР с $D_{ПЭМ}$ позволяет предположить, что НЧ Fe и Ni преимущественно состоят из отдельных ОКР, в отличие от Co, НЧ которого преимущественно состоят из двух ОКР.

Согласно данным ПЭМ-микрофотографий частицы всех образцов собраны в плотные агрегаты. Форма частиц НП Fe и Ni близка к сферической. В нанопорошках Co и Ni, полученных без применения ПАВ, встречаются частицы размером более 100 нм, но их количество относительно невелико. Большая часть частиц НП Co имеет округлую форму, но встречаются частицы с ярко выраженной огранкой. Кроме частиц округлой и ограненной формы, на фото присутствуют диски или чешуйки. Добавки ПАВ во всех рассматриваемых случаях не приводят к существенному изменению морфологии частиц, но их средний размер уменьшается.

Особенно это видно на ПЭМ-микрофотографиях нанопорошков Ni (рисунки 1 а, б, в), которые приведены в качестве характерных. Доля межчастичных пор у всех образцов, полученных с использованием ПАВ при осаждении гидроксидных прекурсоров, много выше, чем у чистых образцов. Кроме того, суммарная площадь мест контактов частиц, полученных с использованием стабилизирующих добавок ПАВ, оказывается заметно ниже по сравнению с образцами, полученными без их применения.

На микрофотографиях металлических частиц (рисунки 1 а–е, на примере Ni) видны сформированные перешейки. Это говорит о частичном спекании исходных частиц; разделить их механическими или физическими методами не представлялось возможным. Применение ПАВ на стадии осаждения позволяет значительно сократить долю межчастичных перешейков и тем самым обеспечить возможность разделения агрегатов в случае необходимости. Доля межчастичных пор у всех НП, полученных с использованием ПАВ, выше, чем у чистых образцов.

Таким образом, применение ПАВ при осаждении гидроксидных прекурсоров в количестве 0,1 масс. % позволяет существенно снизить размеры НЧ, что особенно заметно для НП Ni (рисунки 1 з, и).

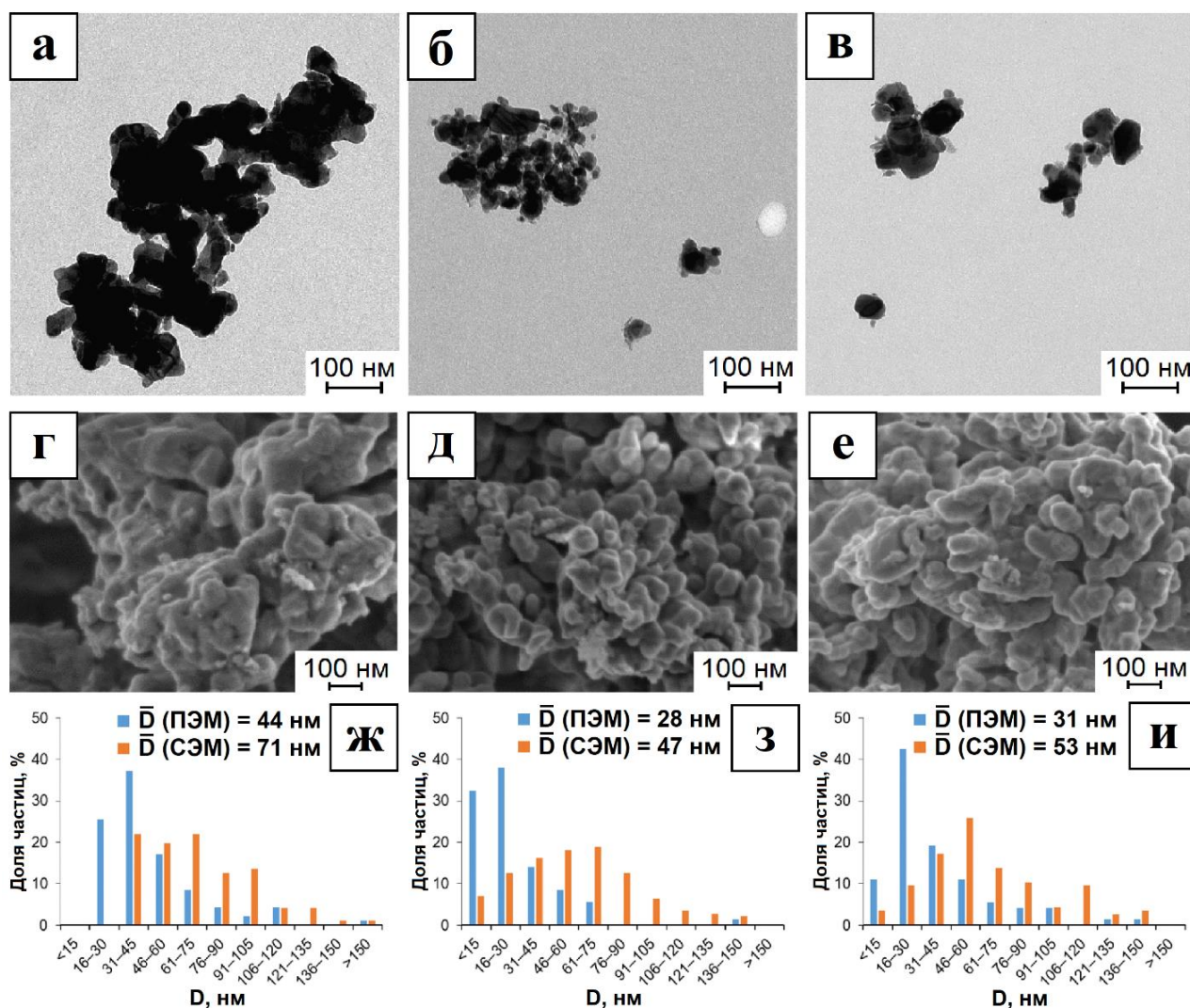


Рисунок 1 – ПЭМ- (а, б, в), СЭМ-микрофотографии (г, д, е) и распределение частиц по размерам (ж, з, и) для нанопорошков никеля, полученных металлизацией гидроксидов, осажденных без ПАВ (а, г, ж) и в их присутствии: 0,1 масс. % ДСН (б, д, з); 0,1 масс. % ЭДТА-Na₂ (в, е, и)

Магнитные свойства полученных металлических порошков Fe, Co, Ni в сопоставлении с их размерными характеристиками приведены в таблице 2. Показано, что независимо от условий получения НП Fe обладают наибольшими значениями величины намагниченности насыщения M_s , а НП Ni – наименьшими. НП Co характеризуются наибольшими значениями коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_R по сравнению с Fe и Ni. Все образцы металлических НП обладают магнито-полутвердыми свойствами. Значения магнитных величин M_s , H_c , M_R находятся в пределах 49–202 А·м²/кг, 7,6–34,2 кА/м, 9–69 А·м²/кг соответственно.

Следует отметить, что при переходе в наносостояние обычно наблюдается снижение намагниченности насыщения частиц за счет поверхностных эффектов, связанных с разориентацией магнитных моментов граничных атомов, а также окислением поверхностного слоя НЧ. Намагниченность НП, полученных в данной работе, обусловленная особенностями синтеза, близка к значениям для микронных образцов, что делает их перспективными в практическом плане.

Таблица 2 – Магнитные свойства металлических порошков Fe, Co и Ni с различной дисперсностью

Образец	$D_{сэм}$, нм	M_s , $A \cdot m^2/kg$	H_c , кА/м	M_R , $A \cdot m^2/kg$
Fe	60	184	15,2	19
	63	202	15,8	21
	66	197	15,4	17
	95	193	11,2	9
	110	196	10,1	12
	187	197	7,6	11
	18000 (18 мкм)	215	1,6	3
Co	43	154	25,9	39
	56	149	34,1	52
	83	158	24,7	38
	86	143	34,2	69
	92	154	27,9	53
	122	156	25,1	64
	1000 (1 мкм)	162	9,9	20
Ni	47	53	16,6	19
	53	55	13,1	15
	66	49	12,8	16
	71	54	15,0	18
	79	52	10,8	15
	265	54	10,2	18
	2000 (2 мкм)	57	5,5	6

На рисунке 2 представлены зависимости коэрцитивной силы H_c от размера частиц для синтезированных НП Fe, Co и Ni. На зависимостях для Co при размере частиц выше значения, характерного для суперпарамагнитного состояния, наблюдается максимум, отвечающий критическому размеру однодоменности для данного ферромагнитного материала $d_c = 50\text{--}70$ нм. На кривых Fe и Ni наблюдается резкий рост значения коэрцитивной силы до максимального значения, соответствующего однодоменному состоянию данного магнетика, согласно зависимости $1/D$ (пунктирные линии на графике).

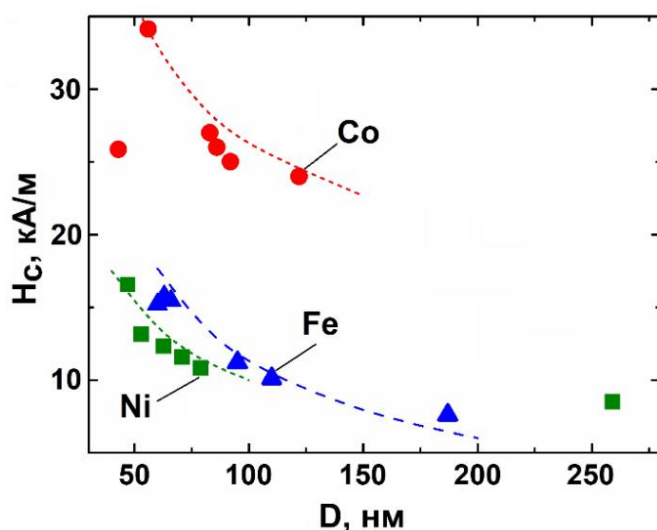
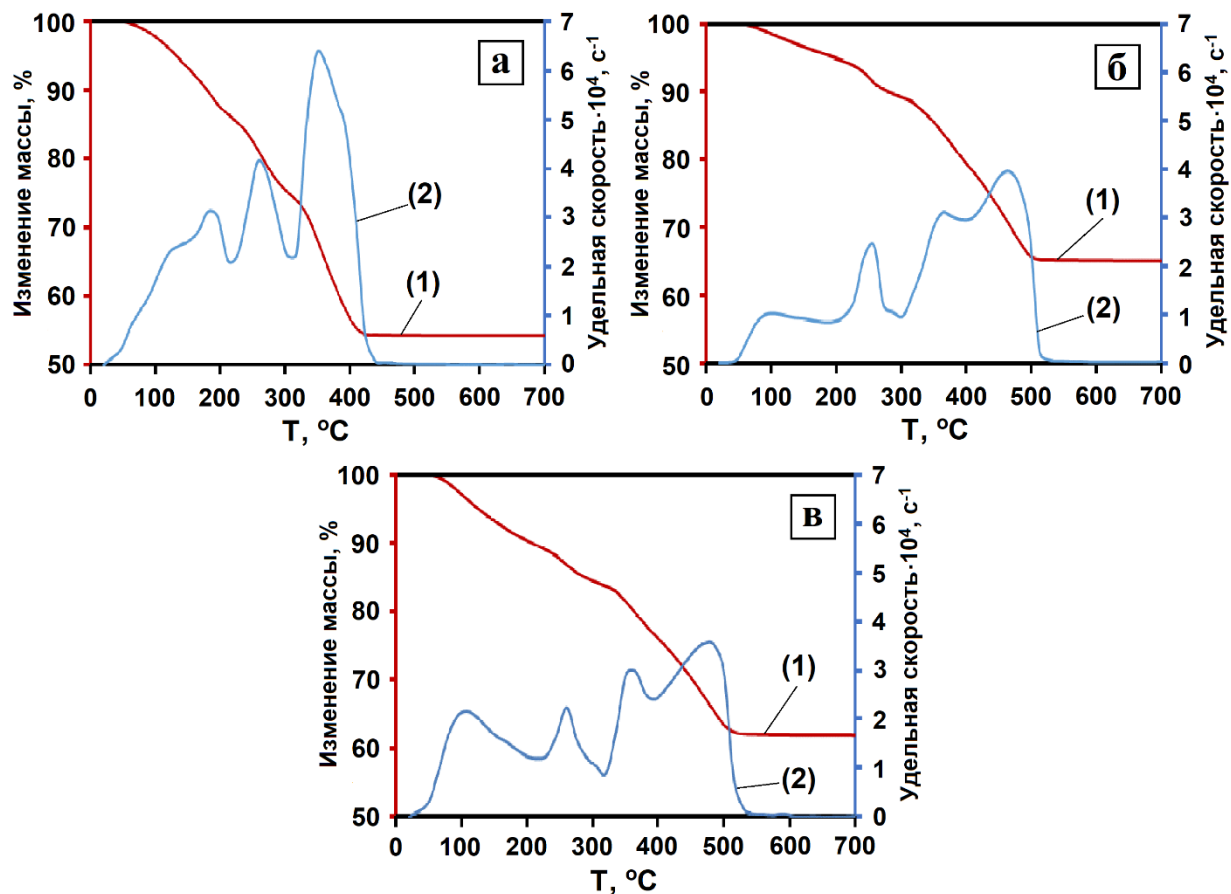


Рисунок 2 — Зависимости коэрцитивной силы от размера частиц для нанопорошков Fe, Co и Ni. Пунктирные линии соответствуют зависимостям $H_c(1/D)$

ГЛАВА 4. Исследование процессов, протекающих в ходе металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций, фазового состава и магнитных свойств образующихся соединений

Образцы полученных нанокomпозиций были исследованы методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, СЭМ и измерения удельной поверхности. Анализ ТГ-кривых (рисунок 3) металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций разного состава в токе водорода позволил выделить пять этапов.

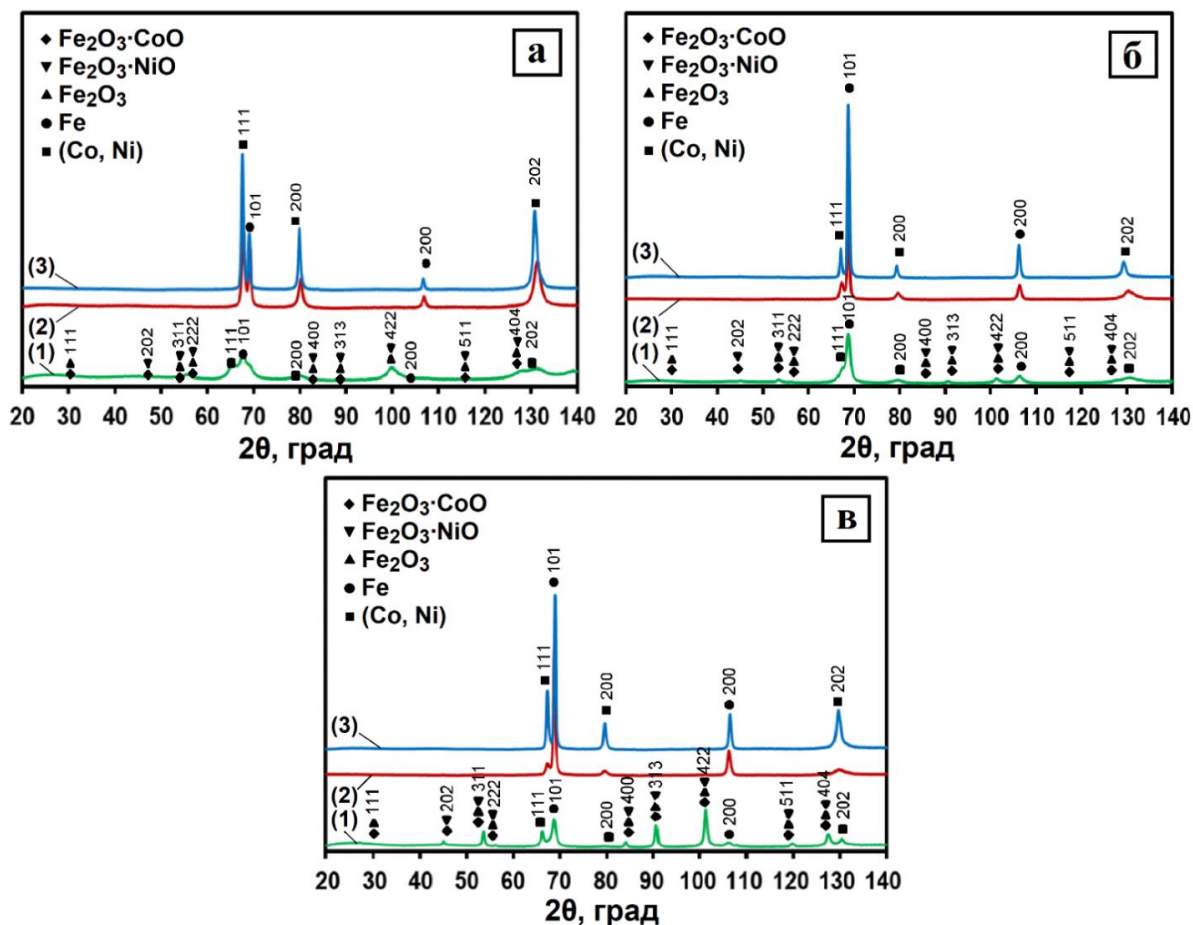


а) Fe-Co-Ni; б) 3Fe-Co-Ni; в) 5Fe-Co-Ni;
изменение массы (1); удельная скорость (2)

Рисунок 3 – ТГ-кривые металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций в токе водорода со скоростью нагрева 10 °C/мин

На первом этапе в интервале температур 25–130 °C происходит удаление адсорбированной влаги в количестве 2,3–4,8 масс. %. Убыль массы на втором этапе в интервале температур 130–210 °C соответствует процессам удаления структурной H₂O. На третьем этапе в интервале 210–310 °C протекают процессы разложения гидроксидов. Этот этап частично совпадает с четвертым, на котором протекает параллельное восстановление оксидов NiO, CoO и Fe₂O₃ до Ni, Co и Fe₃O₄ соответственно. Температурный интервал протекания четвертого этапа может быть определен весьма условно как 310–400 °C. Пятый этап соответствует восстановлению Fe₃O₄ до Fe и находится в температурном интервале 360–540 °C. Процесс восстановления Fe-Co-Ni полностью завершается при 440 °C, что на 100 °C ниже по сравнению с образцами составов 3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni. Это можно объяснить остаточным содержанием оксида железа, не вошедшего в состав шпинельных фаз Fe₂O₃·NiO и Fe₂O₃·CoO, наличие которых для образцов, выдержанных в токе водорода в

течение 1 ч при температуре 300 °С, подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 4).



а) Fe-Co-Ni; б) 3Fe-Co-Ni; в) 5Fe-Co-Ni;

$T_B = 300\text{ °C}$ (1); $T_B = 400\text{ °C}$ (2); $T_B = 500\text{ °C}$ (3)

Рисунок 4 – Дифрактограммы Fe-Co-Ni нанокomпозиций

Оксиды никеля и кобальта восстанавливаются при более низких температурах, чем оксиды железа. Разложение шпинели приводит к активации процесса восстановления оксида железа, вошедшего в состав шпинельной фазы. По данным рентгенофазового анализа после восстановления при 400 и 500 °С образцы состоят только из металлических фаз.

Определенная с использованием данных термогравиметрии и рентгеновской дифракции последовательность процессов, протекающих при металлизации Fe-Co-Ni нанокomпозиций, представлена на рисунке 5.

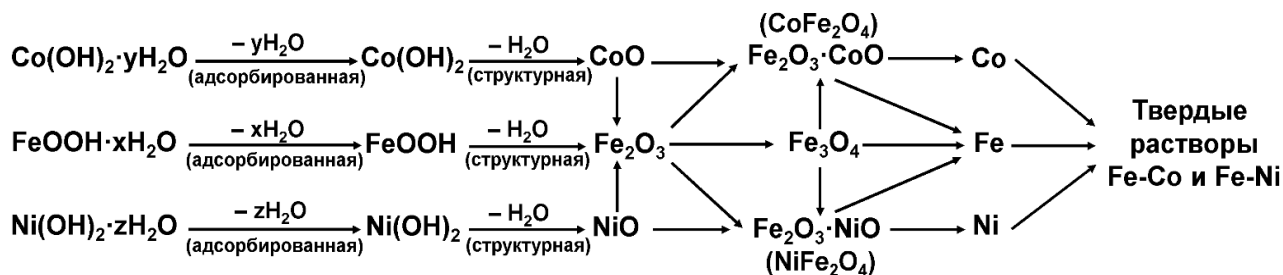


Рисунок 5 – Схема превращений в Fe-Co-Ni нанокomпозициях при металлизации в интервале температур 300–500 °С

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний (таблица 3) рассчитаны параметры решеток твердых растворов Fe-Co (ОЦК решетка) и Fe-Ni (ГЦК решетка) с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера.

Таблица 3 – Периоды решетки и состав твердых растворов в системе Fe-Co-Ni

Образец	Т _в , °С	Период решетки а, нм		Содержание Co в ОЦК-фазе, ат. %	Содержание Ni в ГЦК-фазе, ат. %
		ОЦК	ГЦК		
Fe-Co-Ni	300	–	0,3555	–	74,5
3Fe-Co-Ni		0,2864	0,3568	30	62
5Fe-Co-Ni		0,2870	–	~ 20	–
Fe-Co-Ni	400	0,2854	0,3554	52	74,5
3Fe-Co-Ni		0,2864	0,3569	30	62
5Fe-Co-Ni		0,2868	0,3577	15	60
Fe-Co-Ni	500	0,2856	0,3563	48	63
3Fe-Co-Ni		0,2865	0,3586	25	31
5Fe-Co-Ni		0,2860	0,3580	40	59

Следует отметить, что в исследованных наноконпозициях температура восстановления не оказывает значительного влияния на изменение величины периода кристаллической решетки твердых растворов, однако состав образцов играет значительную роль. Установлено, что для образцов, восстановленных при 300 и 400 °С, с повышением содержания Fe период решетки ОЦК-, ГЦК-твердых растворов увеличивается с увеличением содержания Fe и Co и падает с ростом содержания Ni.

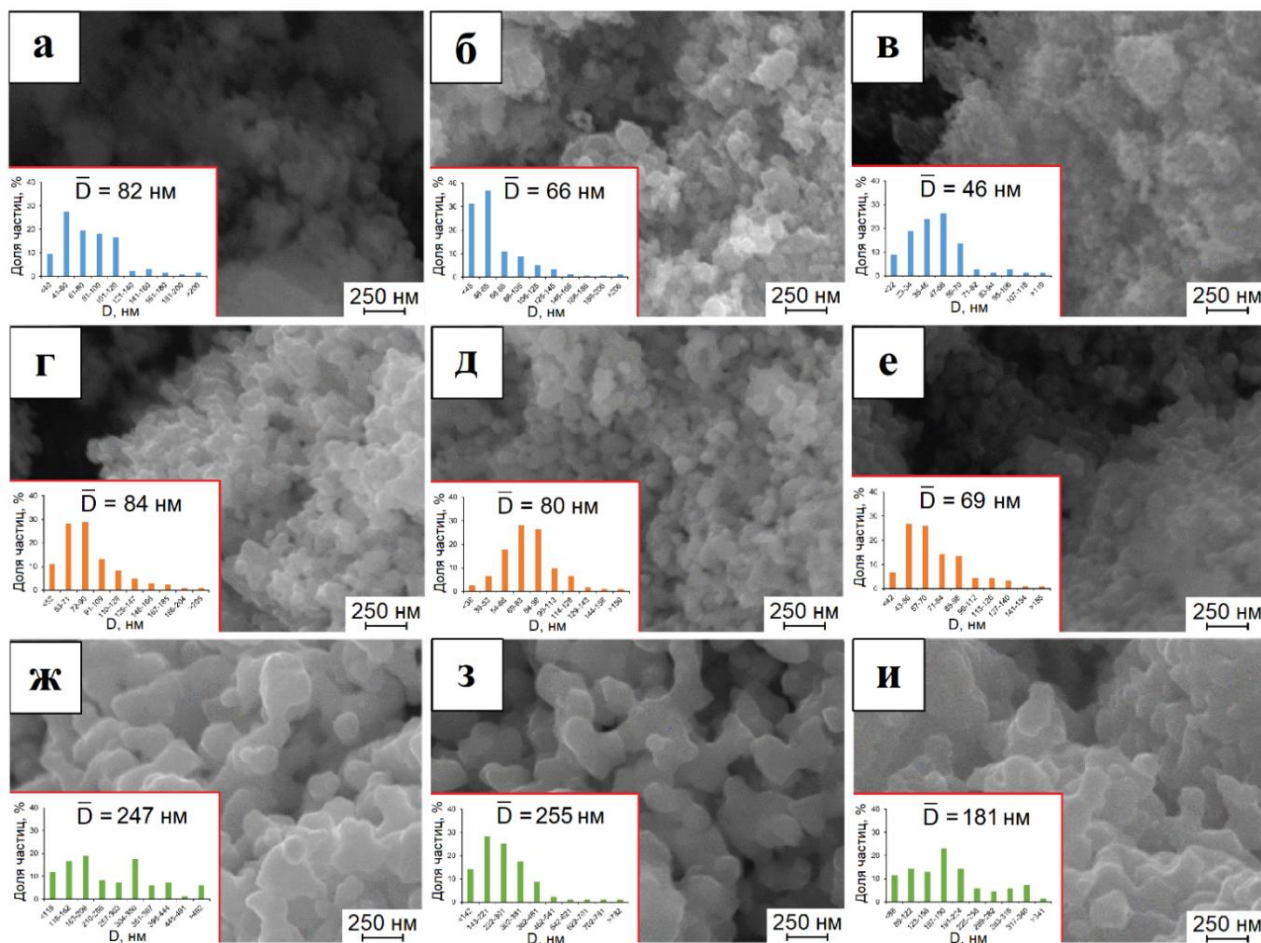
Для наноконпозиций, полученных восстановлением при 500 °С, зависимость величины периода решетки твердых растворов имеет экстремальный характер, максимальное значение для ОЦК-растворов ($a = 0,2865$ нм) и для ГЦК-растворов ($a = 0,3586$ нм) наблюдается при соотношении числа атомов железа, кобальта и никеля, равном 3:1:1. Дальнейшее повышение содержания железа в наноконпозициях, когда достигается соотношение числа атомов железа, кобальта и никеля 5:1:1, приводит к понижению величины периода решетки твердых растворов до 0,2860 нм для ОЦК-растворов и 0,3580 нм для ГЦК-растворов.

На рисунке 6 представлены СЭМ-микрофотографии и распределения частиц по размерам изученных образцов Fe-Co-Ni наноконпозиций, восстановленных при 300–500 °С. Частицы всех образцов сильно агрегированы.

На СЭМ-микрофотографиях образцов, восстановленных при 300 °С (рисунки 6 а, б, в), видны хлопьевидные мелкодисперсные образования, количество которых возрастает с увеличением содержания железа и характерно для оксидных нанодисперсных фаз. Это связано с тем, что железо имеет более высокую температуру восстановления по сравнению с Ni и Co. Увеличение содержания железа приводит к росту доли оксидных фаз в образцах. Из гистограмм распределения частиц по размерам по данным СЭМ-микрофотографий следует, что средний размер частиц уменьшается пропорционально увеличению содержания железа в образцах от 82 до 46 нм.

На СЭМ-микрофотографиях образцов, восстановленных при 400 °С (рисунки 6 г, д, е), хлопьевидные образования отсутствуют, частицы имеют округлую форму, их размер лежит в диапазоне до 100 нм с относительно небольшим разбросом. С увеличением содержания железа средний размер частиц также сдвигается в сторону меньших значений.

Увеличение температуры восстановления до 500 °С приводит к значительному росту размеров частиц и повышению степени их агрегирования (рисунки 6 ж, з, и). Преобладают частицы с ограниченной формой и средним размером около 250 нм, кроме образца 5Fe-Co-Ni, для которых он составляет 181 нм.



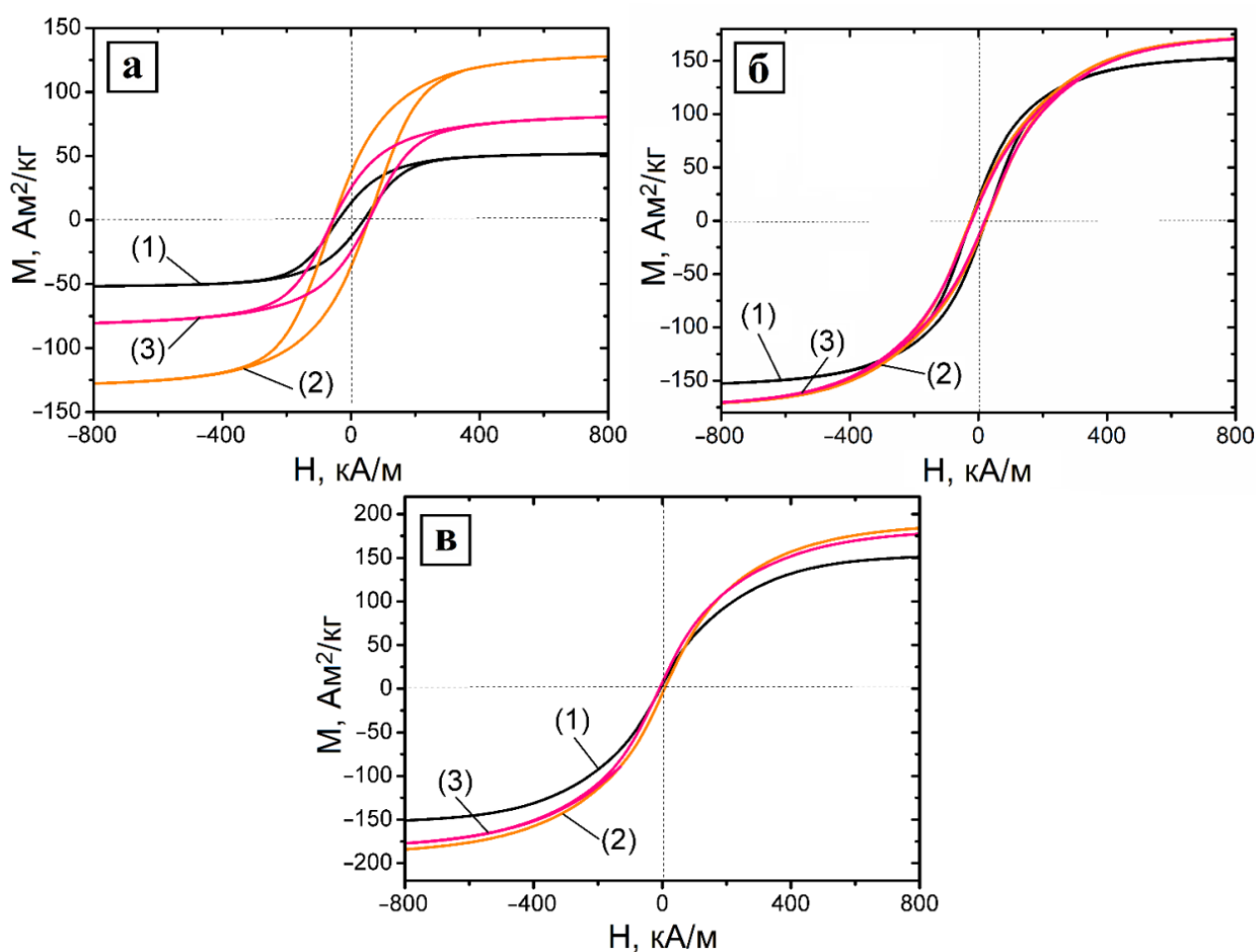
а) Fe-Co-Ni / $T_B = 300$ °С; б) 3Fe-Co-Ni / $T_B = 300$ °С; в) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 300$ °С;
 г) Fe-Co-Ni / $T_B = 400$ °С; д) 3Fe-Co-Ni / $T_B = 400$ °С; е) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 400$ °С;
 ж) Fe-Co-Ni / $T_B = 500$ °С; з) 3Fe-Co-Ni / $T_B = 500$ °С; и) 5Fe-Co-Ni / $T_B = 500$ °С
 Рисунок 6 – СЭМ-микрофотографии и распределения частиц по размерам в Fe-Co-Ni наноконпозициях, полученных при разных температурах восстановления

В таблице 4 представлены средние размеры частиц по данным электронной микроскопии, результаты измерения удельной поверхности и рассчитанные по ним средние размеры частиц ($D_{БЭТ}$). С увеличением количества Fe в образцах значения $S_{уд}$ возрастают. Аналогичные закономерности сохраняются для образцов, восстановленных при 400 и 500 °С. Полученные результаты показали, что оптимальной температурой восстановления Fe-Co-Ni наноконпозиций является 400 °С, поскольку в этом случае формируются наиболее дисперсные металлические НП.

Таблица 4 – Результаты измерения удельной поверхности и среднего размера частиц

Образец	$T_B, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{БЭТ}}, \text{нм}$	$D_{\text{СЭМ}}, \text{нм}$
Fe-Co-Ni	300	20,3	54	82
3Fe-Co-Ni		24,2	49	66
5Fe-Co-Ni		53,3	36	46
Fe-Co-Ni	400	5,9	77	84
3Fe-Co-Ni		7,0	75	80
5Fe-Co-Ni		8,5	72	69
Fe-Co-Ni	500	0,5	151	247
3Fe-Co-Ni		1,2	135	255
5Fe-Co-Ni		1,9	115	181

Для исследования влияния состава и температуры восстановления на магнитные свойства Fe-Co-Ni нанокompозиций были изучены петли гистерезиса – зависимости намагниченности насыщения от приложенного магнитного поля (рисунок 7). Полученные нанокompозиции представляют собой магнито-полутвердые материалы, их магнитные свойства представлены в таблице 5.



а) $T_B = 300 ^\circ\text{C}$; б) $T_B = 400 ^\circ\text{C}$; в) $T_B = 500 ^\circ\text{C}$;
Fe-Co-Ni (1); 3Fe-Co-Ni (2); 5Fe-Co-Ni (3)

Рисунок 7 – Петли гистерезиса образцов Fe-Co-Ni нанокompозиций, полученных при разных условиях

Таблица 5 – Магнитные свойства Fe-Co-Ni наноконпозиций

Образец	T _B , °C	M _S , А·м ² /кг	H _C , кА/м	M _R , А·м ² /кг
Fe-Co-Ni	300	52	41,6	15
3Fe-Co-Ni		131	60,2	40
5Fe-Co-Ni		84	60,6	27
Fe-Co-Ni	400	156	24,3	25
3Fe-Co-Ni		177	26,3	22
5Fe-Co-Ni		177	21,8	18
Fe-Co-Ni	500	156	4,7	5
3Fe-Co-Ni		193	5,0	6
5Fe-Co-Ni		185	5,9	4

Повышение температуры восстановления ускоряет рост размера частиц и приводит к более совершенной кристаллической структуре магнитных наноконпозиций, что дополнительно увеличивает величину намагниченности. Увеличение размера частиц приводит к уменьшению количества поверхностных атомов, которые характеризуются меньшим координационным числом и, как следствие, меньшим магнитным моментом за счет его тепловой разориентации, что, в свою очередь, увеличивает намагниченность материала в целом.

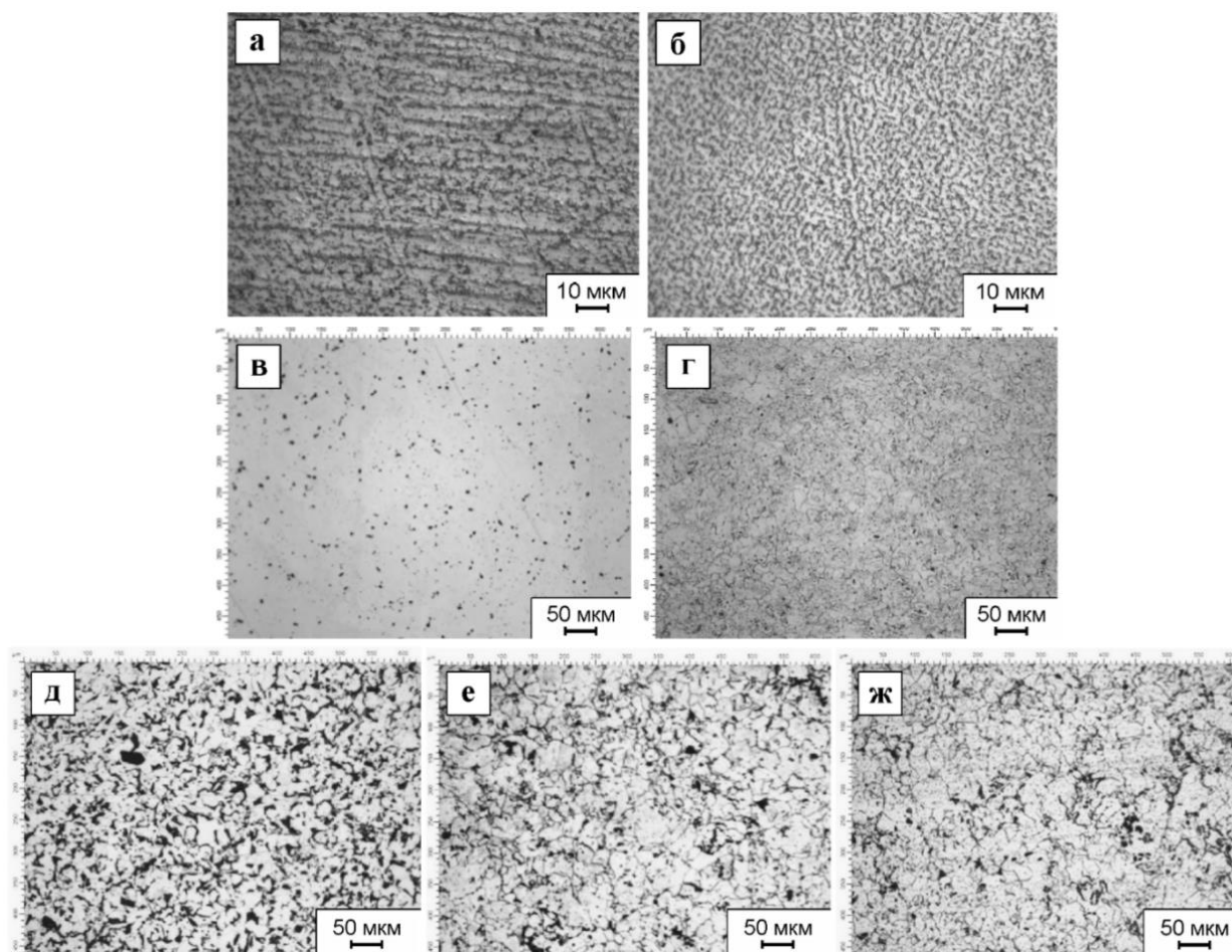
Для образцов всех серий увеличение содержания Fe вначале приводит к увеличению значения M_S, а затем наблюдается снижение значений параметра. Образец 3Fe-Co-Ni продемонстрировал самую высокую M_S в исследуемой серии. Процесс восстановления магнитных наноконпозиций при низкой температуре приводит к максимальным значениям H_C и M_R. При дальнейшем повышении температуры восстановления наблюдалось их уменьшение.

Показано, что значения магнитных параметров наноконпозиций можно контролировать в широких пределах: M_S = 52 – 193 А·м²/кг, H_C = 4,7 – 60,6 кА/м, M_R = 4 – 40 А·м²/кг за счет регулирования состава и температуры восстановления исходных прекурсоров. Резкое увеличение магнитных свойств связано с образованием металлических фаз. Магнитные характеристики образцов зависят от степени восстановления, размера частиц и степени их кристалличности.

ГЛАВА 5. Применение нанопорошков Fe, Co и Ni в качестве модификаторов улучшения механических свойств изделий, полученных методом порошковой металлургии

На рисунках 8 и 9 показаны влияние наномодифицирования на микроструктуру спеченных образцов и результаты измерения их относительной плотности.

Видно, что эффект наномодифицирования образцов МП Co и Fe позволяет получить высокую однородную микроструктуру с большим количеством зерен (рисунок 8). Для спеченных образцов Co это связано с разрушением и интенсивной деформацией микронных частиц в ходе их обработки в магнитной мельнице. Кроме того, установлено, что эффект наномодифицирования приводит к снижению агрегации частиц металла и получению спеченных образцов с микроструктурой мелкозернистого материала.



а) Со; б) Со+0,5 масс. % НП Со; в) Fe; г) Fe+0,5 масс. % НП Fe;
 д) Fe+0,5 масс. % С; е) Fe+0,5 масс. % С+0,5 масс. % НП Со;
 ж) Fe+0,5 масс. % С+0,5 масс. % НП Ni

Рисунок 8 – Микроструктура спеченных образцов кобальта (при 700 °С)
 и железа (при 1000 °С)

Температуры достижения максимальной относительной плотности для образцов микронных порошков Со и Со + 0,5 масс. % НП Со составили 800 и 700 °С соответственно (рисунок 9). Таким образом, эффект наномодифицирования приводит к снижению температуры ИПС образца МП Со (до 100 °С), что позволяет получать спеченные материалы с высокой плотностью при более низкой температуре. Установлено, что характер изменения плотности железных образцов в ходе ИПС аналогичен кобальтовым.

В случае применения метода ХП-С для образцов железа, содержащих 0,5 масс. % С (рисунок 9), добавки НП Со и Ni привели к увеличению значения относительной плотности образцов на 3–8 %, в то время как добавление НП Fe и Со в том же количестве позволило увеличить относительную плотность спеченных изделий методом ИПС всего на 2,4–3,1 %. Этот факт свидетельствует о том, что эффект наномодифицирования выше при использовании метода ХП-С, чем при ИПС.

Положительное влияние эффекта наномодифицирования на уплотнение образцов МП Со и Fe в процессе спекания можно объяснить тем фактом, что высокая удельная поверхность НЧ увеличивает общую площадь контакта между микронными частицами за счет заполнения пор и межчастичных пространств, поэтому процессы массопереноса материала при спекании интенсифицируются.

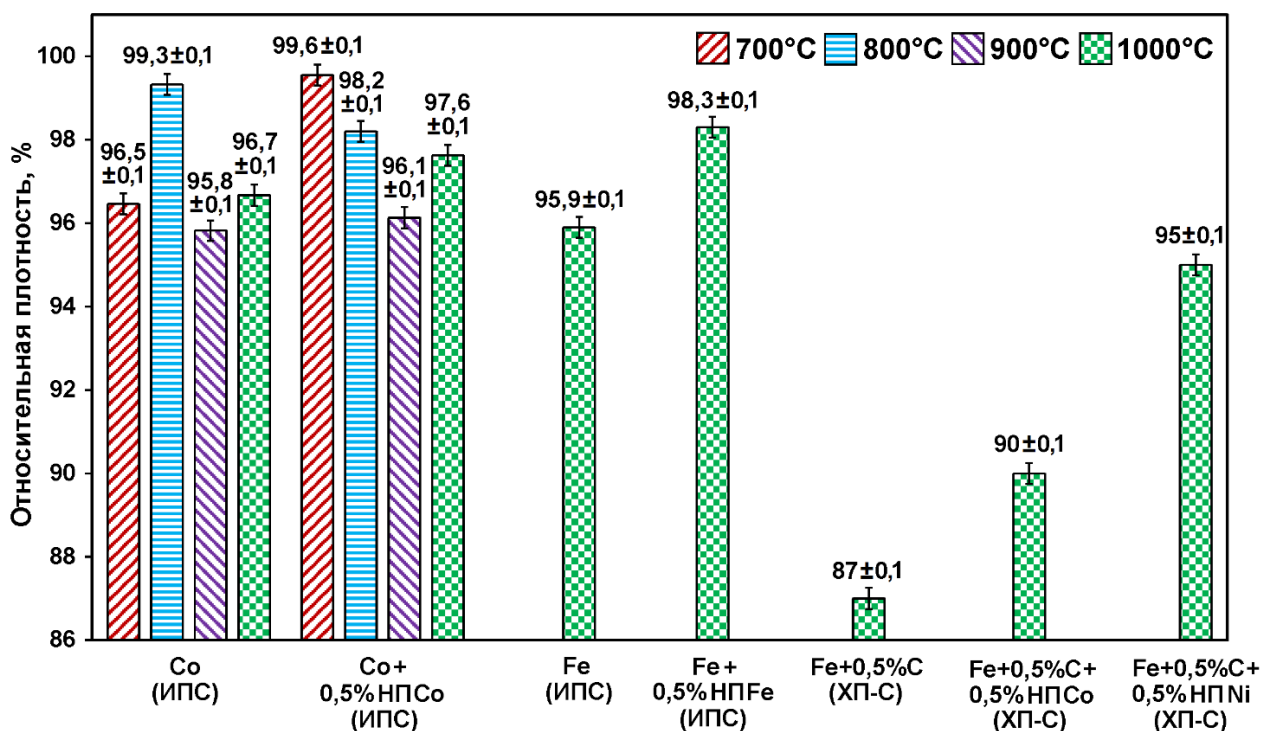


Рисунок 9 – Результаты измерения относительной плотности спеченных образцов

Результаты измерения механических свойств спеченных кобальтовых изделий приведены на рисунке 10, откуда следует, что для наномодифицированных образцов максимальные значения микротвердости и прочности при изгибе при 700 °С составили 305 ± 5 МПа и 1997 ± 8 МПа соответственно. В то же время максимальные микротвердость и прочность при изгибе образца МП Со без наномодифицирования были достигнуты при 800 °С и составили 285 ± 4 МПа и 1639 ± 7 МПа соответственно, что ниже примерно на 7 % и 22 % соответственно, чем у вышеописанного образца. Таким образом, показано, что эффект наномодифицирования значительно улучшает механические свойства кобальтовых спеченных материалов.

Обнаружено, что микротвердость и прочность при изгибе линейно увеличиваются с увеличением плотности, что указывает на прямую связь между плотностью и механическими свойствами изученных образцов независимо от температуры спекания.

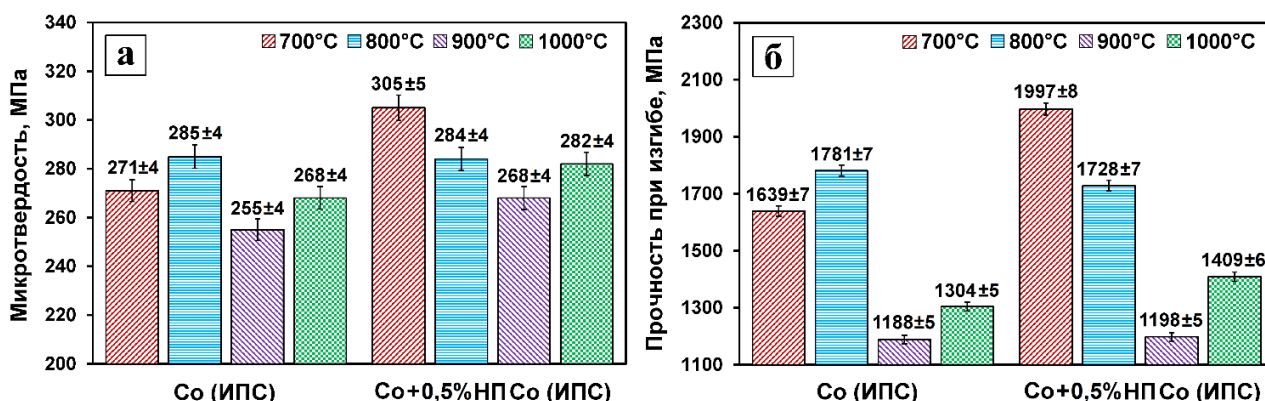


Рисунок 10 – Результаты измерения микротвердости (а) и прочности при изгибе (б) кобальтовых спеченных образцов

На рисунке 11 показана зависимость микротвердости от местоположения центра инденторного отпечатка для образца $\text{Co}+0,5$ масс. % НП Co , спеченного при 1000°C . Микротвердость спеченных образцов Co резко увеличивается по направлению к центру спеченных образцов. Изменение параметра связано с насыщением углеродом от графитовой фольги, в которую был упакован образец. Установлено, что глубина его проникновения в объем спеченного образца составляет примерно $0,3$ мм. Проникающий углерод восстанавливает оксиды в приповерхностном слое, что приводит к разупрочнению материала.

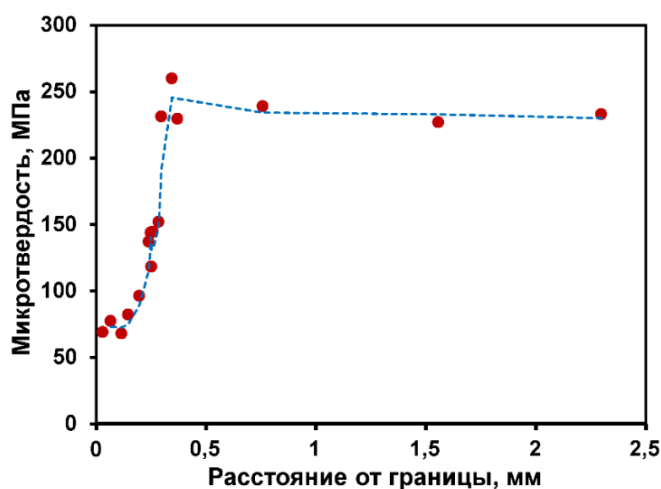


Рисунок 11 — Изменение микротвердости образца $\text{Co}+0,5$ масс. % НП Co при температуре спекания 1000°C в зависимости от местоположения центра инденторного отпечатка

В случае железных изделий, спеченных методом ИПС, значение микротвердости составило 127 ± 2 и 136 ± 2 МПа для образцов микронных порошков Fe и $\text{Fe} + 0,5$ масс. % НП Fe соответственно. Видно, что добавление $0,5$ масс. % НП Fe к исходной шихте микронных порошков Fe приводит к повышению механических свойств спеченных образцов: в частности, значение микротвердости повышается на 7% .

Для образцов $\text{Fe} + 0,5$ масс. % C , полученных методом ХП-С, введение НП Co и Ni в исходные шихты приводит к улучшению их механических свойств. При добавлении $0,5$ масс. % НП Ni значение твердости увеличивается до 63 ± 1 HRB по сравнению с 52 ± 1 HRB у образца $\text{Fe} + 0,5$ масс. % C . Максимальная прочность при изгибе 313 ± 1 МПа наблюдалась для сплава, содержащего $0,5$ масс. % НП Ni . Добавление в образцы НП Co повышает твердость и прочность при изгибе до 58 ± 1 HRB и 254 ± 1 МПа соответственно, но меньше на 8 и 19% соответственно, чем в случае добавления НП Ni .

Таким образом, в ходе работы определены условия проведения процессов получения чистых НП Fe , Co , Ni и тройных композиций на их основе с контролируемыми размерными и магнитными свойствами. Также подтвержден эффект значительного улучшения свойств спеченных изделий за счет наномодифицирования. Полученные результаты перспективны для потребителей, заинтересованных в повышении качества металлических изделий и комплектующих с улучшенными магнитными и механическими свойствами, что подтверждается заключением по испытаниям Fe-Co-Ni связок для изготовления особо мелкозернистого твердого сплава BK10 OM от ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов» и актом апробации использования нанопорошков Fe и Co для создания постоянных магнитов на основе Fe-Cr-Co сложной формы посредством МИМ технологии от АО «Спецмагнит».

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность управления размерами частиц нанопорошков Fe (в диапазоне от 60 до 180 нм), Co (в диапазоне от 40 до 120 нм) и Ni (в диапазоне от 50 до 260 нм) путем введения на стадии осаждения гидроксидных прекурсоров поверхностно-активных веществ: динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и додецилсульфата натрия в количестве 0,1–0,3 масс. %. Установлено, что додецилсульфат натрия оказывает более сильное влияние на размер частиц нанопорошков Co.

2. Исследования магнитных свойств показали, что с увеличением размера частиц нанопорошков в диапазоне 30–250 нм величина H_c уменьшается. Значения магнитных величин M_s , H_c , M_R изменяются в пределах 49–202 А·м²/кг, 7,6–34,2 кА/м, 9–69 А·м²/кг соответственно. Установлено, что значение намагниченности насыщения M_s наночастиц Fe, Co и Ni близки к таковым для микрокристаллических образцов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования нанопорошков в составе функциональных магнитных материалов.

3. Обнаружено, что в процессе металлизации гидроксидных нанодисперсных систем Fe-Co-Ni, 3Fe-Co-Ni и 5Fe-Co-Ni в токе водорода образуются промежуточные шпинельные фазы $NiFe_2O_4$ ($Fe_2O_3 \cdot NiO$) и $CoFe_2O_4$ ($Fe_2O_3 \cdot CoO$), причем восстановление системы Fe-Co-Ni с оксидом железа, вошедшим в состав шпинельных фаз, завершается в области пониженных температур по сравнению с образцами, содержащими не вошедший в состав шпинелей Fe_2O_3 . Предложена обобщенная схема процесса металлизации.

4. Выявлено, что с увеличением содержания железа в составе Fe-Co-Ni нанопорошков величина их удельной поверхности растет, а размер частиц уменьшается. Данные зависимости особенно выражены на начальной (300 °С) и финальной (500 °С) стадиях процесса металлизации.

5. Установлено, что значения магнитных параметров нанодисперсных систем Fe-Co-Ni можно регулировать в широких пределах: $M_s = 52–193$ А·м²/кг, $H_c = 4,7–60,6$ кА/м, $M_R = 4–40$ А·м²/кг путем изменения соотношения исходных реагентов и температуры восстановления.

6. Установлено, что оптимальная температура искрового плазменного спекания для микронных порошков Co составляет 800 °С. Добавки наночастиц Co в количестве 0,5 масс. % обеспечивают снижение температуры спекания на 100 °С и достижение максимальной относительной плотности спеченного порошкового материала, содержащего Co – 99,6 %.

7. Показано, что при наномодифицировании макрообразцов нанопорошками относительная плотность спеченных образцов, полученных методами искрового плазменного спекания и холодного прессования с последующим спеканием, увеличивается на 2,4–8 %. Твердость и прочность при изгибе возрастают на 7–21 % и 22–63 % соответственно.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи по диссертационной работе

A1) **Т.Н. Nguyen**, G. Karunakaran, Y.V. Konyukhov, N.V. Minh, D.Y. Karpenkov, I.N. Burmistrov / Impact of Iron on the Fe-Co-Ni Ternary Nanocomposites Structural and Magnetic Features Obtained via Chemical Precipitation Followed by Reduction Process for Various Magnetically Coupled Devices Applications // *Nanomaterials*, 2021; 11(2): 341. (**Scopus / WoS**).

A2) **Т.Н. Nguyen**, Y.V. Konyukhov, N.V. Minh, D.Y. Karpenkov, V.V. Levina, G. Karunakaran, A.G. Buchirina / Magnetic Properties of Fe, Co and Ni Based Nanopowders Produced by Chemical-Metallurgy Method // *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2021; 23(1): 3–8. (**Scopus / WoS**).

A3) **Т.Н. Nguyen**, V.M. Nguyen, V.N. Danchuk, M.H. Nguyen, H.V. Nguyen, X.D. Tang / Kinetic Characteristics of the Process of Synthesis of Nickel Nanopowder by the Chemical Metallurgy Method // *Nanotechnologies in Russia*, 2020; 15(2): 146–152. (**BAK / Scopus / WoS**).

A4) **Т.Х. Нгуен**, Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, А.С. Лилеев, В.Ф. Танг / Применение нанопорошков железа и энергомеханической обработки исходной шихты для повышения плотности изделий, спеченных методом искрового плазменного спекания // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2021; (4): 46–52. (**BAK**).

A5) V.M. Nguyen, R. Khanna, Y. Konyukhov, **Т.Н. Nguyen**, I. Burmistrov, V. Levina, I. Golov, G. Karunakaran / Spark Plasma Sintering of Cobalt Powders in Conjunction with High Energy Mechanical Treatment and Nanomodification // *Processes*, 2020; 8(5): 627. (**Scopus / WoS**).

A6) V.M. Nguyen, G. Karunakaran, **Т.Н. Nguyen**, E.A. Kolesnikov, M.I. Alymov, V.V. Levina, Y.V. Konyukhov / Enhancement of structural and mechanical properties of Fe + 0.5 % C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles // *Letters on Materials*, 2020; 10(2): 174–178. (**BAK / Scopus / WoS**).

Тезисы докладов научных конференций

C1) **Т.Х. Нгуен**, Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, В.В. Левина, Д.Ю. Карпенков / Магнитные свойства нанопорошков Fe, Co, Ni, полученных химико-металлургическим методом // 22-я Международная конференция по постоянным магнитам, Суздаль, 2019, с. 104.

C2) **Т.Х. Нгуен**, Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен / Улучшение структурно-механических свойств стального сплава Fe + 0,5 % C путем модификаторов микро- и нанопорошков кобальта и никеля // 27-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020», секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», подсекция «Физико–химия и технология материалов», МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 2020, № 36.

C3) **Т.Х. Нгуен**, Н.В. Минь, Н.Т. Ха, Ю.В. Конюхов / Влияние эффекта наномодифицирования и энергомеханической обработки на процесс искрового плазменного спекания микронных порошков железа // 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, секция «НБИК-технологий», МФТИ, Москва, 2020, с. 27.

C4) **Т.Х. Нгуен**, Н.В. Минь, Н.Т. Ха, И.Р. Голов / Изучение механических свойств изделий на основе кобальта, получаемых методом искро-плазменного спекания с применением энергомеханической обработки // 10-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», НИТУ «МИСиС», Москва, 2021, с. 87.

С5) **Т.Х. Нгуен**, Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен / Регулирование дисперсности нанопорошков Fe, Co, Ni применением в ходе их синтеза поверхностно-активных веществ // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», БГТУ, Минск (Беларусь), 2020, с. 464.

С6) **Т.Х. Нгуен** / Кинетические основы процесса синтеза нанопорошка кобальта в неизотермических условиях // 2-я Научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии», ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 2020, с. 17.

С7) **Т.Х. Нгуен** / Кинетические основы процесса получения металлического порошка никеля при изотермических условиях // 9-я Межвузовская конференция-конкурс имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», Санкт-Петербург, 2020, с. 154.

С8) **Т.Х. Нгуен**, Н.В. Минь, И.В. Ляхова, К.А. Чищалова / Неизотермическая кинетика процесса получения нанопорошка железа водородным восстановлением // Международная научно-практическая конференция молодых исследователей имени Д.И. Менделеева, ТИУ, Тюмень, 2021, с. 195.