

УДК 620.22 + 544.42:537.63

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ И ЭНЕРГОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ

Нгуен В.М., аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных
материалов (chinhnhan88@gmail.com)

Конюхов Ю.В., к.т.н., доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных
материалов (martensit@mail.ru)

Рыжонков Д.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры функциональных наносистем
и высокотемпературных материалов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Значительные перспективы использования в различных областях науки, техники, промышленности и в медицине имеют нанопорошки на основе кобальта. Исследована кинетика процессов получения нанопорошков металлического кобальта восстановлением водородом из оксидного материала в электромагнитном поле и при энергомеханической обработке в вихревом слое ферромагнитных частиц, вращающихся под действием этого поля. Нанопорошки оксида кобальта Co_3O_4 получали путем термического разложения синтезированного химическим осаждением гидроксидного соединения кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ из 10 %-ных водных растворов соли нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и едкого натра NaOH при условиях: $\text{pH} = 9$, $t = 20^\circ\text{C}$. Восстановление образцов нанопорошков оксида кобальта Co_3O_4 для получения наноразмерных частиц кобальта проводили на установке модифицированного аппарата вихревого слоя модели УАП-3 с встроенными внутри камеры нагревательной печью и проточным реактором. Амплитудное значение индукции поля внутри реактора составляет 0,16 Тл. Выбор экспериментальных температур восстановления образцов выполняли на основе результата термогравиметрического анализа исходного образца гидроксида кобальта. Кинетические параметры процессов водородного восстановления в условиях линейного нагрева и в изотермических условиях рассчитаны с помощью моделей Фримена-Кэрола и Мак Кевана соответственно. Обнаружено снижение скорости получения нанопорошков кобальта в электромагнитном поле (до 14 % при 250°C) вследствие затруднения способности адсорбции атомов водорода на поверхности образованных металлических наночастиц. Установлено, что энергомеханическая обработка в вихревом слое приводит к повышению скорости процесса в 4 – 5 раз благодаря эффекту механоактивации материала. Методами термогравиметрии, рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и измерения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота изучены свойства исходного материала и полученных продуктов. Показано, что при восстановлении образцов в электромагнитном поле формируются более мелкодисперсные наночастицы кобальта, чем в случае без воздействия поля. Энергомеханическая обработка в вихревом слое приводит к агрегированию восстановленных металлических наночастиц и к образованию гранул микрометрового размера.

Ключевые слова: нанопорошок кобальта, кинетика восстановления, аппарат вихревого слоя, электромагнитное поле, энергомеханическая обработка, константа скорости, термогравиметрический анализ, средний размер частиц.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-2-96-101

Значительные перспективы использования в различных областях науки, техники, промышленности и в медицине имеют нанопорошки (НП) на основе кобальта [1 – 4]. Существует достаточно много методов получения НП металлов и сплавов на их основе [5 – 10]. Нанопорошки кобальта получают в основном химико-металлургическим методом, который сочетает процесс химического осаждения кислородсодержащих соединений кобальта с последующим их термическим разложением и восстановлением водородом. Метод достаточно простой, энергоэффективный, способен обеспечивать высокую химическую и структурную однородность полученных продуктов. Недостатком этого метода является многостадийность, причем относительно большое время занимает стадия восстановления [11]. Таким образом, поиск пути

повышения скорости восстановительного звена при получении НП металлов является актуальной задачей.

В последнее время одним из перспективных методов интенсификации технологических процессов стало использование энергомеханической обработки (ЭМО) ферромагнитных частиц в аппаратах вихревого слоя (АВС), создаемого путем воздействия на частицы вращательного электромагнитного поля [12]. Под действием поля и рабочих тел вещества в рабочей зоне установки очень быстро перемешиваются, приобретают высокую химическую активность; в результате наблюдается интенсификация процессов диффузионного массопереноса и химических взаимодействий [13].

Целью настоящей работы является исследование с помощью АВС кинетики процессов получения нано-

размерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом оксидного материала в электромагнитном поле и при энергомеханической обработке в вихревом слое ферромагнитных частиц, вращающихся под действием этого поля.

Восстановление образцов НП оксида кобальта Co_3O_4 для получения наноразмерных частиц кобальта проводили на установке модифицированного АВС (модель УАП-3, производство ООО «Передовые технологии XXI века») с встроенными внутри камеры нагревательной печью и проточным реактором. Скорость вращения электромагнитного поля составляла 3200 об/мин. Максимальное амплитудное значение индукции поля 0,16 Тл.

Нанопорошок оксида кобальта Co_3O_4 получали путем термического разложения (при 250 °С в течение 2 ч) синтезированного химическим осаждением гидроксидного соединения $\text{Co}(\text{OH})_2$ из 10 %-ных водных растворов соли нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и едкого натра NaOH при условиях: $\text{pH} = 9$, $t = 20$ °С.

Опыты по восстановлению образцов НП оксида кобальта Co_3O_4 проводили в условиях неподвижного слоя без наложения электромагнитного поля и с полем (без участия иголок), а также в вихревом слое ферромагнитных частиц (стальных игл длиной от 15 до 20 мм, диам. от 0,6 до 1,2 мм). В каждом опыте в вихревом слое использовали 20 г исходного порошка, отношение массы которого к массе ферромагнитных тел составляет 1:3. В качестве газа-восстановителя применяли водород, полученный электролитическим методом с помощью генератора САМ-1 производительностью 80 л/ч. Влажность водорода при этом составляла не больше 1 %.

Выбор экспериментальных температур восстановления образцов выполняли на основе результата термогравиметрического (ТГ) анализа исходного образца гидроксида кобальта при помощи термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США) в неизотермических условиях со скоростью нагрева 10 °С/мин при нагреве от 25 до 400 °С.

Энергию активации восстановления в неизотермических условиях вычисляли разностно-дифференциальным методом при помощи модели Фримена-Кэррола [14, 15]. Кинетические кривые процессов восстановления $\alpha = f(\tau)$ для образцов были построены на основании ТГ анализа образцов, полученных через заданные промежутки времени восстановления. На основе ТГ данных можно определить количество остаточного кислорода в образцах и степень их восстановления. Константы k (м/с) скоростей процесса восстановления в изотермических условиях вычисляли по модели Мак Кевана [16]. Измерение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) исходных, промежуточных и конечных образцов проводили на установке NOVA 1200 (Quantachrome instruments, США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Качественный и количественный рентгеновский анализ образцов выполняли с помощью дифрактометра «Дифрей – 101» (АО «Научные приборы», Россия). Рас-

чет среднего размера частиц $D_{\text{ср}}$ полученных образцов выполняли по данным измерения величины удельной поверхности. Расчет среднего размера областей когерентного рассеяния $D_{\text{шер}}$ проводили по формуле Селякова–Шеррера [17]. Микроскопический анализ продуктов восстановления проводили на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 (TESCAN, Чехия).

На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые образца НП соединения $\text{Co}(\text{OH})_2$ при его нагреве в токе водорода. Установлено, что процесс протекает в четыре этапа. На первом этапе происходит удаление адсорбированной влаги в интервале температур от 25 до 130 °С с максимальной скоростью $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 75 °С. Второй этап – происходит процесс термического разложения гидроксида кобальта на оксидные соединения в интервале 150 – 250 °С. Третий этап – восстановление оксида кобальта (II, III) Co_3O_4 до оксида кобальта (II) CoO , которое протекает при температуре от 250 до 270 °С с максимальной скоростью $199,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 260 °С. Последний этап представляет собой процесс восстановления оксида кобальта (II) CoO до металлического кобальта в температурном интервале 270 – 305 °С. Максимум скорости наблюдается при 270 °С и составляет $87,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Рассчитанное разностно-дифференциальным методом значение энергии активации E стадии восстановления оксида кобальта (II) CoO до металла составляет 69 кДж/моль. На основе данных ТГ анализа для получения НП Co_3O_4 термическое разложение гидроксида кобальта проводили при 250 °С в течение 2 ч. По ТГ данным также были определены экспериментальные температуры (t) восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 : 250 и 265 °С.

Результаты микроскопического и рентгенофазового анализов полученного образца нанопорошка оксида кобальта Co_3O_4 показаны на рис. 2.

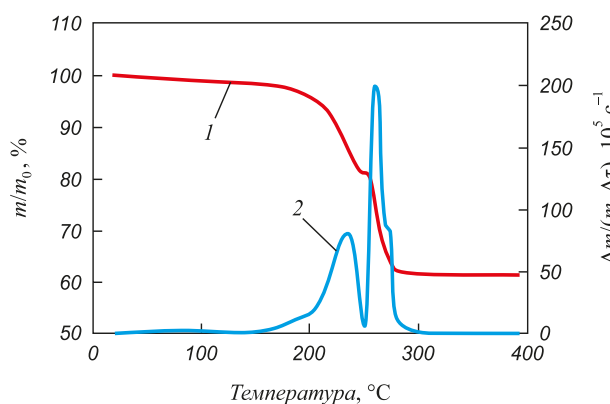


Рис. 1. ТГ кривые восстановления НП гидроксида кобальта в атмосфере водорода:
1 – относительное изменение массы; 2 – удельная скорость изменения массы

Fig. 1. TGA curves of the reduction of cobalt hydroxide nanopowder in a hydrogen atmosphere:

1 – relative change in mass; 2 – specific rate of change in mass

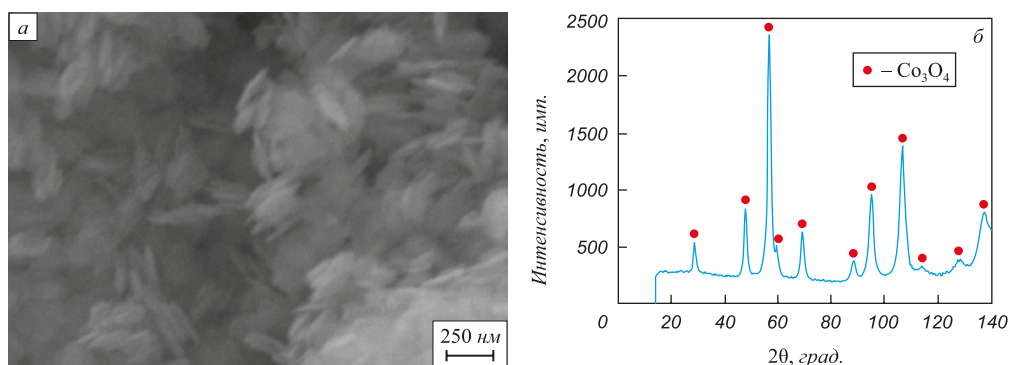


Рис. 2. Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) исходного НП оксида кобальта Co_3O_4

Fig. 2. Microphotograph (a) and X-ray pattern (b) of Co_3O_4 initial nanopowder

Исходный НП оксида кобальта Co_3O_4 в основном состоит из агрегатов вытянутой овоидной формы размером порядка десятков нм в диаметре и до 300 нм по длине. В порошке присутствуют также округлые частицы размером до 100 нм. Удельная поверхность НП Co_3O_4 составила $82,4 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру оксидных частиц 12 нм. По рентгенограмме образца видно, что он содержит чистую оксидную фазу Co_3O_4 .

На рис. 3 приведены кинетические кривые восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 . Установлено, что наложение магнитного поля замедляет процесс восстановления. Скорость восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 сильно зависит от температуры восстановления: повышение температуры от 250 до 265 °C приводит к заметному росту скорости восстановления НП Co_3O_4 как в вихревом, так и в неподвижных слоях порошка.

До сих пор в литературе нет описания подобного явления применительно к процессам восстановления оксидов металлов. Однако в ряде работ отмечается влияние электромагнитного поля на адсорбцию – десорбцию газообразных веществ на поверхности твердых тел [18, 19]. В рассматриваемом в настоящей работе случае поле может оказывать влияние на способность адсорбции водорода H_2 на межфазной поверхности твердые частицы – газ. Из-за трудности доставки водорода к реакционной поверхности частиц снижается скорость восстановления в электромагнитном поле.

Энергомеханическая обработка в вихревом слое значительно увеличивает скорость восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 за счет эффекта механоактивации. За 65 мин обработки в вихревом слое при температуре 250 °C образец восстанавливается полностью, за это же время степень восстановления образцов при использовании неподвижных слоев достигает менее 50 %. При 265 °C процесс восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 в вихревом слое заканчивается после 50 мин выдержки, а в неподвижных слоях для полного восстановления образцов требуется выдержка до 2 ч. Полученный результат объясняется тем, что ЭМО в вихревом слое приводит к локальному нагреву обрабатываемого материала, стимулирующему химические процессы, а также

снижает влияние диффузионного слоя в ходе восстановления благодаря интенсивному перемешиванию.

Значения констант скорости процесса восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 в различных условиях приведены ниже:

Вид слоя	$k \cdot 10^{13}$, м/с, при t , °C	
	250	265
Неподвижный слой без поля	8,1	16,8
Неподвижный слой с полем	7,0	15,6
Вихревой слой	37,6	59,5

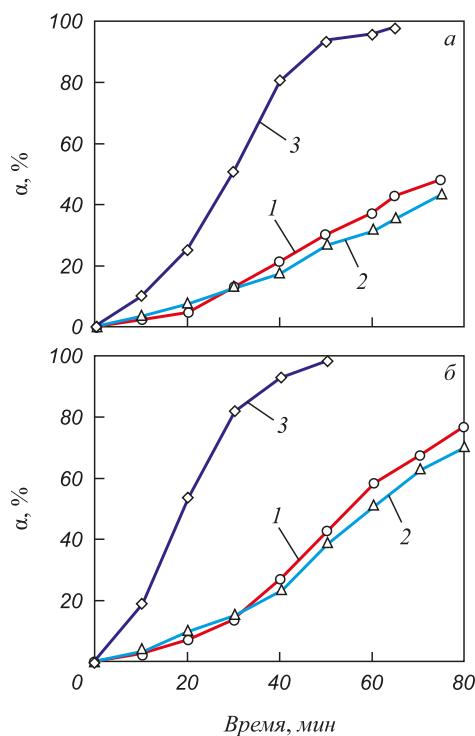


Рис. 3. Зависимость степени восстановления НП Co_3O_4 от времени при 250 °C (а) и 265 °C (б):

1 – без поля; 2 – с полем; 3 – вихревой слой

Fig. 3. Dependence of the reduction degree of Co_3O_4 nanopowder on time at 250 °C (a) and at 265 °C (b):

1 – without field; 2 – with field; 3 – eddy layer

Магнитное поле снижает константу скорости восстановления НП Co_3O_4 на 14 и 7 % при 250 и 265 °С соответственно. Восстановление образцов нанодисперсного оксида кобальта Co_3O_4 в вихревом слое идет со скоростью в 4 – 5 раз большей, чем в неподвижных слоях порошка.

Результаты измерения величины удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, расчета среднего размера частиц $D_{\text{ср}}$ и среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) $D_{\text{шер}}$ продуктов восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 при 265 °С в различных условиях приведены ниже:

Образец, условия	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{ср}}$, нм	$D_{\text{шер}}$, нм
Исходный Co_3O_4	82,4	12	18
Неподвижный слой без поля, 45 мин	49,6	17	21
Неподвижный слой без поля, 80 мин	14,3	49	47
Неподвижный слой без поля, 120 мин	7,7	87	69
Неподвижный слой с полем, 45 мин	54,8	15	24
Неподвижный слой с полем, 80 мин	18,9	38	39
Неподвижный слой с полем, 120 мин	9,1	74	61

Удельная поверхность конечных продуктов восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 значительно меньше (почти в десять раз), чем у исходного оксидного порошка. Удельная поверхность образцов, полученных в электромагнитном поле, больше, чем у образцов, полученных в неподвижном слое без наложения поля. Резуль-

тат расчета среднего размера восстановленных частиц по данным измерения удельной поверхности порошков и расчета среднего размера ОКР по методу Шеррера подтвердил, что в магнитном поле формируются более мелкодисперсные частицы. Высказано предположение, что наложенное магнитное поле повышает скорость зародышеобразования наночастиц кобальта, причем поле увеличивает константу скорости образования зародышей по отношению к константе скорости их роста. В литературе до сих пор мало публикаций по влиянию электромагнитного поля на физико-химические процессы формирования различных структур. Тем не менее, в некоторых работах был обсужден этот вопрос. В работе [20] авторы, рассмотрев процесс термического разложения формата кобальта в токе инертного газа в порах носителей различной природы, установили, что распределение полученных наночастиц кобальта по размерам зависит от напряженности наложенного магнитного поля, причем с ростом напряженности поля наблюдается уменьшение величины среднего размера частиц.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии продуктов восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 при 265 °С. Образцы, полученные в неподвижных слоях порошка, состоят из округлых частиц размером порядка от десятков до 100 нм (рис. 4, а, б). Наночастицы металлического кобальта, полученные в электромагнитном поле, более мелкодисперсны по сравнению с частицами порошка, полученного в неподвижном слое без наложения поля.

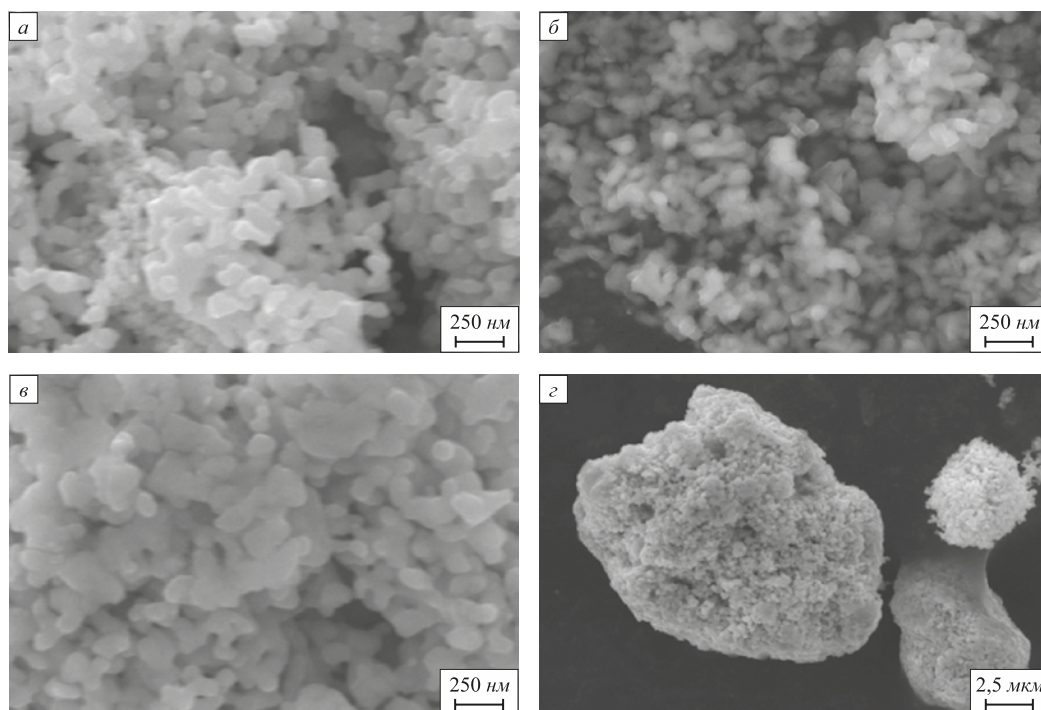


Рис. 4. Микрофотографии конечных продуктов восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 при 265 °С: а – в неподвижном слое без наложения магнитного поля; б – в неподвижном слое с полем; в, з – в вихревом слое ферромагнитных частиц

Fig. 4. Microphotographs of the final products of Co_3O_4 nanopowder reduction at 265 °С: а – in the rigid layer without electromagnetic field; б – in the rigid layer with electromagnetic field; в, з – in the eddy layer of ferromagnetic bodies

Энергомеханическая обработка в вихревом слое при сохранении округлой формы полученных наночастиц кобальта приводит к увеличению их среднего размера примерно до 100 нм и больше (рис. 4, в). Непосредственное механическое ударяющее и истирающее действие рабочих тел приводит к агрегированию восстановленных металлических наночастиц и образованию гранул микрометрового размера (рис. 4, з).

Выводы. Установлен температурный режим процессов восстановления образцов НП оксида кобальта Co_3O_4 и рассчитана кажущаяся энергия активации восстановления. Впервые отмечено замедляющее действие электромагнитного поля на процесс восстановления НП оксида кобальта Co_3O_4 водородом. При температуре 265 °С скорость восстановления наночастиц оксида кобальта Co_3O_4 в электромагнитном поле уменьшается на 7 % по сравнению со случаем без наложения поля. Процесс восстановления образцов НП оксида кобальта Co_3O_4 при энергомеханической обработке в вихревом слое ферромагнитных тел протекает с скоростью в 4 – 5 раз большей, чем в неподвижных слоях порошка. Образцы металлического кобальта, полученные в электромагнитном поле, характеризуются высокой дисперсностью наночастиц. Энергомеханическая обработка образцов в вихревом слое приводит к агрегированию восстановленных наночастиц и к образованию гранул микрометрового размера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Thanha N.T.K., Green L.A.W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications // *Nano Today*. 2010. Vol. 5. P. 213 – 230.
2. Scherer C., Figueiredo N.A.M. Ferrofluids: properties and applications // *Brazilian Journal of Physics*. 2005. Vol. 35. No 3A. P. 718 – 727.
3. Cuizhu H., Song Q., Xinzhen W., Jiurong L., Liqiang L., Wei Liu, Masahiro I., Ken-ichi M. Facile synthesis of hollow porous cobalt spheres and their enhanced electromagnetic properties // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. P. 22160 – 22166.
4. Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Fromen M.C., Casanove M.J., Renaud P., Zurcher P. Shape control of chemo-dynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry // *Angewandte Chemie*. 2002. Vol. 114. P. 4462 – 4465.
5. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 365 с.
6. Ashkan Zolriasatein, Ali Shokuhfar. Size effect on the melting temperature depression of $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ complex metallic alloy nanoparticles prepared by planetary ball milling // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2015. Vol. 74. P. 101 – 107.
7. Xie Jingwei, Jiang Jiang, Davoodi Pooya, Srinivasan M.P., Wang Chi-Hwa. Electrohydrodynamic atomization: A two-decade effort to produce and process micro-/nanoparticulate materials // *Chemical Engineering Science*. 2015. Vol. 125. P. 32 – 57.
8. Nilesh S.K., Atul K.T., Ashok B.N., Suyog A. Raut, Sudha V. Bhaskar, Asoka K. Das, Vikas L. Mathe. Understanding the crystalline phase formation in FeNi and AlNi binary alloy-nanoparticles produced by thermal plasma assisted gas phase condensation method // *Materials & Design*. 2016. Vol. 112. P. 495 – 504.
9. Оглезнева С.А., Порталов М.Н. Синтез нанопорошков железа и никеля химико-металлургическим методом // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13. № 4 (4). С. 1095 – 1097.
10. Fikret Yilmaz, Dong-Jin Lee, Joon-Woo Song, Hyun-Seon Hong, Hyeon-Taek Son, Jae-Sik Yoon, Soon-Jik Hong. Fabrication of cobalt nano-particles by pulsed wire evaporation method in nitrogen atmosphere // *Powder Technology*. 2013. Vol. 235. P. 1047 – 1052.
11. Теория металлургических процессов. Учебник для вузов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
12. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. – Киев: Техника, 1976. – 144 с.
13. Рыжонков Д.И., Костырев С.Б., Горчаков Ю.А. Применение АВС для металлизации никеля и меди. – В кн.: Разработка и внедрение вихревых электромагнитных аппаратов для интенсификации технологических процессов АВС – 89. Тезисы докладов всесоюзной науч.-техн. конф. Тамбов, 1989 г. – Тамбов, 1989. С. 65 – 67.
14. Freeman E.S., Carroll B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate // *The Journal of Physical Chemistry*. 1958. Vol. 62 (4). P. 394 – 397.
15. Brown M., Dollimore D., Galwey A. Reactions in the solid state. – Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980. – 339 p.
16. McKewan W.M. Kinetics of Iron Oxide Reduction // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960. Vol. 218. P. 2 – 6.
17. Scherrer P., Gottingen N.G.W. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays // *Journal of Mathematical Physics* KI. 1918. Vol. 2. P. 96 – 100.
18. Rahimi M., Dehkordi A.M. Reactive absorption in packed bed columns in the presence of magnetic nanoparticles and magnetic field: Modeling and simulation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 45. P. 131 – 144.
19. Wei-Dong Wu, Gang Liu, Sheng-Xiang Chen, Hua Zhang. Nanofluid addition enhances ammonia/water bubble absorption in an external magnetic field // *Energy and Buildings*. 2013. Vol. 57. P. 268 – 277.
20. Chernavskii P.A., Zaikovskii V.I., Pankina G.V., Perov N.S., Turakulova A.O. The effect of a magnetic field on the thermal destruction of cobalt formate // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009. Vol. 83. No. 3. P. 499 – 502.

Поступила 16 августа 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. Vol. 61. No. 2, pp. 96–101.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC FIELD AND ENERGY-MECHANICAL PROCESSING ON THE PRODUCTION OF METALLIC COBALT NANOPOWDER BY HYDROGEN REDUCTION

V.M. Nguyen, Yu.V. Konyukhov, D.I. Ryzhonkov

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

Abstract. Nanopowders (NP) based on cobalt have significant prospects for use in various fields of science, engineering, industry and medicine.

In this work the authors have studied the kinetics of the production of metallic cobalt nanopowder by hydrogen reduction of oxide material Co_3O_4 in an electromagnetic field, and with an energy-mechanical processing (EMP) in eddy layer created by ferromagnetic bodies subjected to such field. Cobalt oxide Co_3O_4 NP was obtained by thermal decomposition of the hydroxide compound $\text{Co}(\text{OH})_2$ chemical-precipitated from 10 % aqueous solutions of nitrate cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and sodium

hydroxide NaOH under the conditions of pH = 9 and $t = 20^\circ\text{C}$. The production of metallic cobalt nanoparticles by the hydrogen reduction of Co_3O_4 NP was carried out on the apparatus of eddy layer (AED) of UAP-3 model modified with an internal heating furnace and a flow reactor. The amplitude value of induction of magnetic field inside the reactor was 0.16 T. The experimental temperatures of the reduction process were chosen based on the result of a thermogravimetric analysis (TGA) of the initial cobalt hydroxide sample. The kinetic parameters of hydrogen reduction processes under linear heating and in isothermal conditions were calculated using the Freeman-Carroll and McKewan models, respectively. The authors have found a decrease in the rate of obtaining Co nanopowder in the electromagnetic field (up to 14 % at 250°C) due to the decrease in the adsorption ability of hydrogen atoms on the surface of the formed metallic nanoparticles. EMP in the eddy layer leads to an increase in the reduction rate by 4–5 times due to the effect of mechanical activation of the material. The properties of the initial material and the obtained products were investigated using the methods of thermogravimetry, X-ray diffractometry, electron microscopy and measurement of the specific surface area by low-temperature nitrogen adsorption. It was shown that reduction of the samples in the electromagnetic field facilitate the formation of more finer-dispersed Co nanoparticles, than in the case without the field. The EMP in the eddy layer leads to the aggregation of the formed metallic nanoparticles and the formation of granules of micron size.

Keywords: cobalt nanopowder, reduction kinetics, apparatus of eddy layer, electromagnetic field, energy-mechanical processing, rate constant, thermo-gravimetric analysis, average particle size.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-2-96-101

REFERENCES

1. Thanha N.T.K., Green L.A.W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications. *Nano Today*. 2010, vol. 5, pp. 213–230.
2. Scherer C., Figueiredo N.A.M. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*. 2005, vol. 35, no. 3A, pp. 718–727.
3. Cuizhu H., Song Q., Xinzheng W., Jiurong L., Liqiang L., Wei Liu, Masahiro I., Ken-ichi M. Facile synthesis of hollow porous cobalt spheres and their enhanced electromagnetic properties. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, pp. 22160–22166.
4. Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Fromen M.C., Casanove M.J., Renaud P., Zurcher P. Shape control of chemo-dynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry. *Angewandte Chemie*. 2002, vol. 114, pp. 4462–4465.
5. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. *Nanomaterialy: uchebnoe posobie* [Nanomaterials: Manual]. Moscow: BINOM, Laboratoriya znaniy, 2012, 365 p. (In Russ.).
6. Ashkan Zolriasatein, Ali Shokuhfar. Size effect on the melting temperature depression of $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ complex metallic alloy nanoparticles prepared by planetary ball milling. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2015, vol. 74, pp. 101–107.
7. Jie Jingwei, Jiang Jiang, Davoodi Pooya, Srinivasan M.P., Wang Chi-Hwa. Electrohydrodynamic atomization: A two-decade effort to produce and process micro-/nanoparticulate materials. *Chemical Engineering Science*. 2015, vol. 125, pp. 32–57.
8. Nitesh S.K., Atul K.T., Ashok B.N., Suyog A. Raut, Sudha V. Bhorkar, Asoka K. Das, Vikas L. Mathe Understanding the crystalline phase formation in Fe single bond Ni and Al single bond Ni binary alloy-nanoparticles produced by thermal plasma assisted gas phase condensation method. *Materials & Design*. 2016, vol. 112, pp. 495–504.
9. Oglezneva S.A., Portalov M.N. Synthesis of iron and nickel nanopowders by chemical-metallurgical method. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2011, vol. 13, no. 4 (4), pp. 1095–1097. (In Russ.).
10. Fikret Yilmaz, Dong-Jin Lee, Joon-Woo Song, Hyun-Seon Hong, Hyeon-Taek Son, Jae-Sik Yoon, Soon-Jik Hong Fabrication of cobalt nano-particles by pulsed wire evaporation method in nitrogen atmosphere. *Powder Technology*. 2013, vol. 235, pp. 1047–1052.
11. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Uchebnik dlya vuzov* [Theory of metallurgical processes: Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 392 p. (In Russ.).
12. Logvinenko D.D., Shelyakov O.P. *Intensifikatsiya tekhnologicheskikh protsessov v apparatakh s vikhrevym sloem* [Intensification of technological processes in apparatuses of eddy layer]. Kiev: Tekhnika, 1976, 144 p. (In Russ.).
13. Ryzhonkov D.I., Kostyrev S.B., Gorchakov Yu.A. Application of apparatuses of eddy layer for metallization of nickel and copper. In: *Razrabotka i vnedrenie vikhrevykh elektromagnitnykh apparatov dlya intensifikatsii tekhnologicheskikh protsessov: Tezisy dokladov vsesoyuznoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii, Tambov, 1989 g.* [Development and introduction of eddy electromagnetic apparatuses for the intensification of technological processes: Abstracts of the reports of the All-Union Scientific and Technical Conference, Tambov, 1989]. Tambov, 1989, pp. 65–67. (In Russ.).
14. Freeman E.S., Carroll B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*. 1958, vol. 62, pp. 394–397.
15. Brown M., Dollimore D., Galwey A. *Reactions in the solid state*. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980, 339 p.
16. McKewan W.M. Kinetics of Iron Oxide Reduction. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960, vol. 218, pp. 2–6.
17. Scherrer P., Göttingen N.G.W. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. *Journal of Mathematical Physics*. 1918, vol. 2, pp. 96–100.
18. Rahimi M., Dehkordi A.M. Reactive absorption in packed bed columns in the presence of magnetic nanoparticles and magnetic field: Modeling and simulation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017, vol. 45, pp. 131–144.
19. Wei-Dong Wu, Gang Liu, Sheng-Xiang Chen, Hua Zhang. Nanoferrofluid addition enhances ammonia/water bubble absorption in an external magnetic field. *Energy and Buildings*. 2013, vol. 57, pp. 268–277.
20. Chernavskii P.A., Zaikovskii V.I., Pankina G.V., Perov N.S., Turakulova A.O. The effect of a magnetic field on the thermal destruction of cobalt formate. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009, vol. 83, no. 3, pp. 499–502.

Information about the authors:

V.M. Nguyen, Postgraduate of the Chair “Functional Nanosystems and High-Temperature Materials” (chinhnhan88@gmail.com)

Yu.V. Konyukhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Functional Nanosystems and High-Temperature Materials” (martensit@mail.ru)

D.I. Ryzhonkov, Dr. Sci. (Eng.), Professor-Consultant of the Chair “Functional Nanosystems and High-Temperature Materials”

Received August 16, 2017