

**ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-Co-Ni**

Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, К. А. Датий, В. М. Додонов, Ю. В. Карпушкина

STUDY OF PRODUCTS OF Fe-Co-Ni NANOSCALE SYSTEMS SYNTHESIS

Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, K. A. Datiy, V. M. Dodonov, Yu. V. Karpushkina

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. в рамках проекта ФЦП научные и научно-педагогические кадры инновационной России № 14.В37.21.0081.

Впервые изучены особенности синтеза и свойства наноразмерных порошков системы Fe-Co-Ni, полученных восстановлением водных растворов хлоридов при 80 – 90°C, т. е. в условиях, близких к нормальным. Доказано образование твердого раствора, определены области гомогенности при 80°C. В целом для наноразмерной системы Fe-Co-Ni построен в первом приближении фазовый портрет. Установлены формы, распределения по размерам и морфология частиц. Сопоставлением полученного массива результатов обнаружены и обсуждаются особенности морфологии и физико-химических свойств наносистемы Fe-Co-Ni.

The features of synthesis and the properties of Fe-Co-Ni system nanosize powders obtained by reduction of Fe, Co and Ni chlorides water solutions at 80 – 90 °C (i. e. at the conditions close to normal) were studied. The formation of the solid solution is proved, the areas of homogeneity at 80 °C are determined. The schematic phase diagram for nanosize Fe-Co-Ni system as a whole is built in first approach. The shapes, size distributions and morphology of particles are determined. The nanosize powders of the Fe-Co-Ni system are shown to be peculiarly magnetically soft materials with a high level of saturation magnetization in rather low magnetic fields.

Ключевые слова: наноразмерные порошки, наноразмерные системы железо-кобальт-никель, фазовый состав, формо-размерные характеристики.

Keywords: nanopowders, iron-cobalt-nickel system, phase structure, form-dimension specification.

Введение

Развитие науки и техники предъявляет всё более высокие требования к уровню чистоты и свойствам получаемых веществ, что является стимулом для дальнейшего развития работ, в частности, в области синтеза высокочистых наноразмерных металлических систем. Получение наноразмерных порошков (НПП) ферромагнитных многокомпонентных систем, изучение закономерностей формирования и их свойств является признанной актуальной практикоориентированной задачей современной порошковой металлургии и химического материаловедения.

Материалы в наноразмерном состоянии обладают рядом уникальных свойств по сравнению с их «объемными» аналогами, что обуславливает возросший интерес к наноматериалам (НМ), в частности магнитным наночастицам. НМ имеют широкий спектр применения, включая электронные устройства, среды хранения информации, направленный транспорт лекарственных средств и др. [1, с. 539 – 568].

В данной работе представлены некоторые результаты, полученные при выполнении исследований наноразмерных взаимных систем (НРС) Fe – Co – Ni. Несмотря на их актуальность, публикации по синтезу таких НРС отсутствуют.

1. Получение НРС Fe-Co-Ni

Для получения был выбран метод восстановления из водных растворов прекурсоров гидразингидратом в сильнощелочной среде при варьировании условий проведения эксперимента [2]. Для получения необходимых по свойствам НРС в процессе получения проводили контроль за параметрами синтеза (температура реакционной смеси, время синтеза, соотношение

реагентов). Химические составы НРС металлов (Fe – Co – Ni) задавали соотношением солей металлов – прекурсоров. Выбранные объекты получали в реакторе открытого типа объемом 0.5 дм³ восстановлением избытка гидразингидрата в сильнощелочной среде (рН = 12 – 14) при 80°C и перемешивании смесей растворов солей металлов. Схема реакции выглядит следующим образом: $Me_1^{2+} + Me_2^{2+} + Me_3^{2+} + 4OH^- + N_2H_4 = Me_1 \cdot Me_2 \cdot Me_3 + N_2 + 8H_2O$. Время протекания реакции примерно 10 минут, далее реакцию останавливали добавлением большого количества воды, осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом. Порошок сушили в вакууме при комнатной температуре.

2. Методы исследования НРС

Образцы порошков НРС металлов исследовались методом рентгенофазового и структурного анализов (РФА, РСА) (дифрактометра ДРОН-3). Для анализа размеров и особенностей морфологии частиц НМ провели измерения методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР), которые осуществлены на дифрактометре КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении ($\lambda_{Fe} = 1.89 \text{ \AA}$) подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.05° до 3° по 2 θ (0.002 – 0.2 \AA^{-1}).

Для проведения малоугловых измерений исследуемые образцы приклеивались тонким слоем (~100 мкм) к лавсановому окошку кюветы. Массу вещества на единицу поверхности в исследуемых препаратах оценивали по коэффициенту поглощения.

По кривым малоуглового рассеяния были рассчитаны массовые функции распределения частиц по размерам.

Формо-размерные характеристики частиц оценивались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390, химический состав НРС – локальным элементным анализом (РФЛА) на рентгенофлуоресцентной приставке к последнему.

Удельная поверхность и пористость образцов определили методом БЭТ из изотерм адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М». Все исследуемые образцы предварительно выдерживались в вакууме при 100 °С в течение 2 ч.

Также было проведено исследование образца Fe-Co-Ni методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры были записаны на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора RHOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение Al K α , $h\nu = 1486.74$ eV, 200 W). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней Au4f $_{7/2}$ (84.00 эВ) и Cu2p $_{3/2}$ (932.67 эВ). Травление поверхности ионами аргона проводилось с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECS) с энергией ионов аргона 2.5 кВ, плотность тока составляла 7–8 мкА/см 2 . Скорость травления поверхности (оценка проводилась по калиброванным тонким пленкам InAs/SiO $_2$) составила около 0.5 нм/мин. Суммарное время травления поверхности составило 120 мин. (точки 0 – исходная поверхность, 1, 5, 15, 30, 60, 90, и 120 мин.).

Результаты и обсуждение

1. Фазовый состав НРС Fe-Co-Ni

Соответствующий температуре синтеза (80 – 90° С) фазовый портрет НРП, построенный на основании рентгенодифракционных данных (рис. 1), существенно отличается от известных фазовых диаграмм массивных сплавов – области ГЦК твердых растворов (богатых Ni) и ОЦК (богатых Fe) – уже существенно, соответственно двухфазная область сосуществующих твердых растворов – шире.

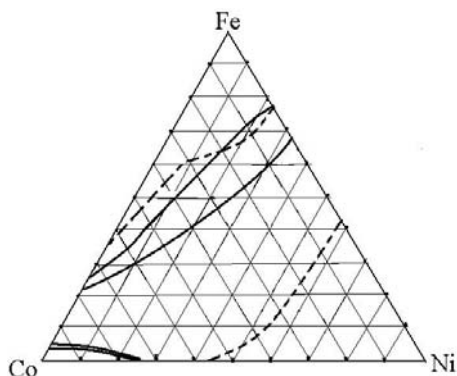


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Fe-Co-Ni при 500° С в сравнении с фазовым портретом НРП при 90° С (--)

Для получения фазового портрета было проведено разложение рефлексов по специально разработанной

методике [3, с. 114]. Методом РФА установлено, что в области составов богатых никелем образуются твердые растворы металлов со структурой гранецентрированной кубической решетки (ГЦК), характерной для никеля. В области же богатой железом реализуется объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК), характерная для железа, в остальном концентрационном диапазоне реализуются две кристаллические решетки в различном соотношении (рис. 2).

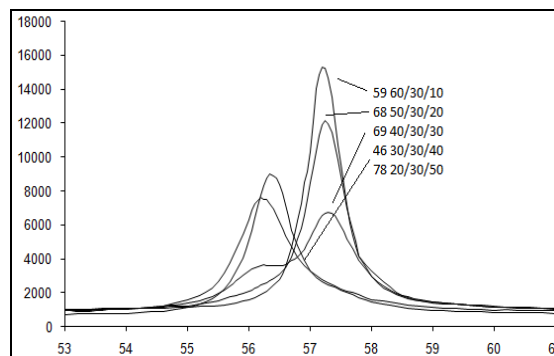


Рис. 2. Рентгенограммы для составов, фиксированных по содержанию кобальта (30 вес. %)

В области, богатой Co (более 60 масс %), фазовый состав НРП усложняется, также качественно отличаюсь от установленной для массивных сплавов – наблюдается сосуществование трех фаз – твердых растворов ГЦК, ОЦК и на основе гексагональной решетки кобальта.

В дополнительное доказательство формирования твердых растворов построена зависимость параметра решетки от состава (рис. 3), данная зависимость очень близка к линейной и по краям она выходит на параметры твердых растворов изученных ранее двухкомпонентных систем Fe-Ni и Co-Ni. При содержании Ni менее 50 % начинает проявляться вторая фаза – ОЦК, так, для системы с 40 % Ni двухфазность регистрируется при содержании Co менее 40 %.

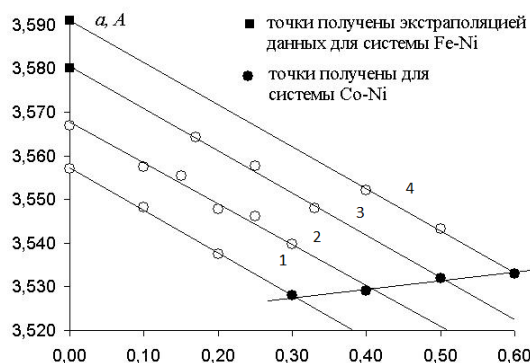


Рис. 3. Зависимости параметра ГЦК решетки от содержания Co при фиксированном содержании Ni (40, 50, 60 и 70 масс % – серии 1, 2, 3 и 4 соответственно)

2. Морфология и формo-размерные характеристики НРС Fe-Co-Ni

Согласно электронной микроскопии (рис. 4) порошки Fe-Co-Ni составлены из сфероподобных частиц субмикронных размеров, агломерированных в более крупные образования. Наночастицы склонны к аг-

ломерированию, т. к. обладают большой развитой поверхностью по отношению к объему частицы, это приводит к стремлению НРЧ сократить суммарную поверхностную энергию. Ввиду высокой склонности к агломерации определить распределение по размерам частиц затруднительно.

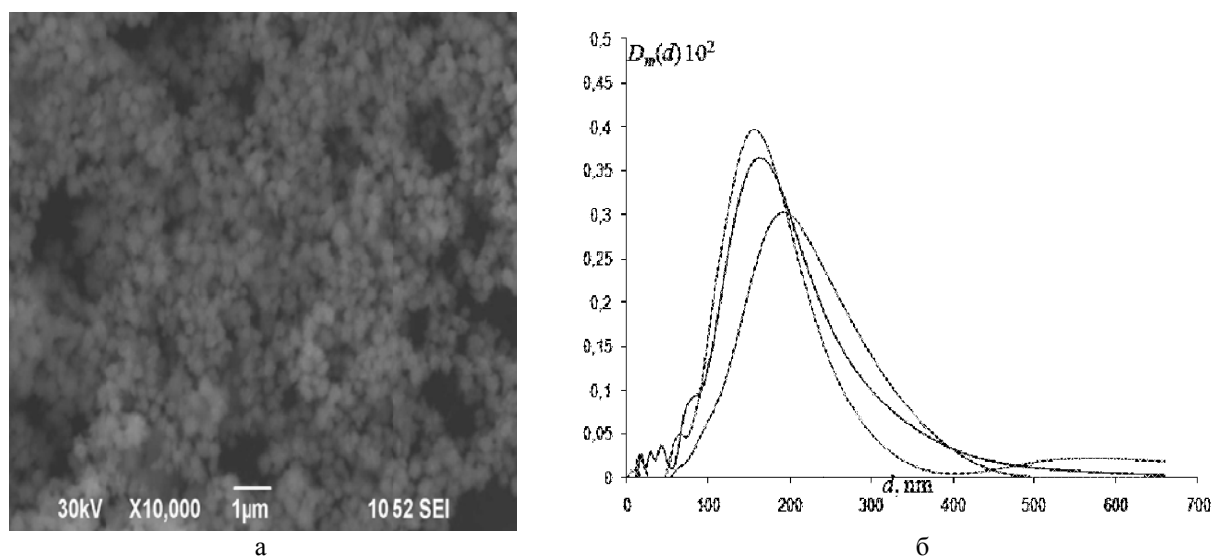


Рис. 4. Типичные микрофотографии нанопорошков Fe-Co-Ni (а), функции распределения неоднородностей по размерам (б)

Морфология частиц НРС характеризуется многоуровневой иерархией: наноразмерные кристаллиты формируют сферические агрегаты, устойчивые к ультразвуковой дезагрегации. Было отмечено, что в НРС Fe-Co-Ni при увеличении содержания кобальта в системе средний размер частиц увеличивается, а форма агрегатов становится дендритоподобной.

3. Удельная поверхность НРС

Величины удельной поверхности порошков, измеренные по БЭТ и рассчитанные по МУР в приближении сферичности частиц, находятся в удовлетворительном согласовании, а характер зависимости $S_{уд}$ от состава НРС металлов, как и следовало ожидать, является антибатным зависимости от состава размеров ОКР. Близость значений $S_{уд}$ (БЭТ) и $S_{уд}$ (МУР) свидетельствует о равнодоступности поверхности для физически сорбируемого азота.

4. Содержание элементов в образце при травлении

Поверхность образца по данным РФЭС достаточно окислена, здесь металлы находятся в состоянии ионов, преимущественно в виде оксидов и гидроксидов. При-

мерно через 15 минут травления поверхности появляются пики со значением энергии связи, которые характерны для металлов. Но и после 120 минут травления в частицах наблюдается кислород, в РФЭС-спектрах кислорода, полученных для данного образца в зависимости от времени травления поверхности ионами аргона, наблюдается плечо со значением около 530 эВ, которое характерно для кислорода в составе оксидов никеля (в основном), железа и кобальта. Пик с энергией связи около 532 эВ можно приписать кислороду в составе гидроксидов тех же самых металлов, а также адсорбированному на поверхности образцу воды.

В результате впервые были получены рентгенографически чистые порошки системы Fe – Co – Ni, установлен фазовый состав ее, соответствующий температуре синтеза. Получены близкие к моноразмерным агрегаты, по форме близкие к сферической. При насыщении нанопорошков кобальтом наблюдается трансформация из сфероподобной формы в дендритообразную. Частицы заданных составов моноформенны, размер их по данным электронной микроскопии и малоуглового рассеяния составляет примерно 200 – 300 нм, размеры слагающих их кристаллитов 10 – 20 нм.

Литература

1. Губин, С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74(6).
2. Захаров, Ю. А. // Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3.
3. Захаров, Ю. А. Определение структурных параметров наноматериалов методом моделирования дифракционных рентгеновских максимумов / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов [и др.] // Наноструктурированные материалы-2012: Россия-Украина-Беларусь. – 2012.

Информация об авторах:

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, zaharov@kemsu.ru

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Пугачёв Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-05-91, vm1707@mail.ru

Valery M. Pugachev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Датий Ксения Алексеевна – аспирант, учебный мастер кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru.

Kseniya A. Datiy – post-graduate student, master at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 58-05-91, 233191@mail.ru

Vadim G. Dodonov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Карпушкина Юлия Владимировна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru.

Yuliya V. Karpushkina – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.