

ПОЛУЧЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ Ni-Cd

А. С. Вальнюкова, В. М. Пугачев, Ю. А. Захаров

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF NANOSTRUCTURED Ni-Cd SYSTEM

A. S. Valnyukova, V. M. Pugachev, Yu. A. Zakharov

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64).*

В работе синтезирована и изучены особенности фазового состава и кристаллических структур наноструктурированной системы Ni-Cd, в том числе впервые установлено формирование в наноструктурированной полиметаллической системе упорядоченной фазы интерметаллида ( $Cd_5Ni$ ).

The authors synthesized and studied the characteristics of the phase composition and crystal structures of nanostructured Ni-Cd system. The formation of ordered intermetallic phase ( $Cd_5Ni$ ) in a nanostructured polymetallic system was established for the first time.

**Ключевые слова:** наноструктурированные порошки, система никель-кадмий, фазовый состав, интерметаллид.

**Keywords:** nanopowders, nickel-cadmium system, phase structure, intermetallic compound.

Одним из основных направлений физико-химии и материаловедения наноразмерных и наноструктурированных полиметаллических систем (НПС) являются исследования особенностей фазовых составов и кристаллических структур таких полиметаллов, связанных с их размерностью и получением как правило, в неравновесных условиях.

Выполненные в этой области работы показали, что практически для всех рассмотренных наноструктурированных двухкомпонентных (Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni, Cu-Ni) и трехкомпонентной (Fe-Co-Ni) систем наблюдаются часто имеющие общий характер существенные отличия фазово-структурных характеристик от установленных для макроразмерных аналогов в равновесных состояниях [1 – 5]. Это естественно, приводит к разного характера, в том числе и глубоким различиям между диаграммами фазовых состояний – ДФС (или фазовыми портретами – изотермическими срезами ДФС) НПС и фазовыми диаграммами равновесных макроразмерных систем с аналогичными элементными составами [5; 6; 7]. Физико-химические причины и основы этих эффектов рассматриваются в [8; 9].

Возможно более полное изучение и выяснение их природы наряду с фундаментальным материаловедением важно также в связи с уже реализуемыми и признанно перспективными направлениями практического использования НПС (катализаторы различных реакций, миниатюрные магниты и магнитопрыводы, электродные материалы).

Одним из основных, остающихся неизученным в этой области является вопрос о возможности и условиях формирования упорядоченных фаз (интерметаллидов) в таких НПС, макроразмерные аналоги которых эти фазы имеют.

Этот вопрос не является тривиальным; ответ на него, исходя из общих положений, без проведения экспериментов, затруднителен. В многокомпонентных металлических системах упорядоченные фазы интерметаллидов устойчивы лишь в ограниченных

областях относительно невысоких температур и деградируют при повышении их вследствие температурных флуктуаций. Наноразмерным же полиметаллическим системам ввиду их энергонасыщенности соответствуют на ДФС области повышенных температур, специфичные для каждой системы [5 – 9], поэтому вопрос о самой возможности реализации интерметаллидов в НПС не имеет априорного ответа и рассматривается нами впервые. Было установлено [7], что например для макроразмерной системы Fe-Ni в области ниже 750К стабилен интерметаллид  $FeNi_3$ , в то время как в НПС аналогичного состава он не обнаружен даже при прецизионных исследованиях методами РФА, EXAFS и XANES на синхротронном излучении. При этом оценена область присущих НПС Fe-Ni эффективных температур –  $\approx 700^0$  К.

В тоже время известен ряд биметаллических НПС, для которых характерно наличие температуростойчивых интерметаллидов. Одной из таких является система Ni-Cd, которая по изложенным причинам выбрана в качестве объекта исследования.

Для получения наноструктурированных порошков системы никель-кадмий использовали метод восстановления смесей водных растворов солей (нитрат кадмия и хлорид никеля) гидразингидратом, в сильнощелочной среде [1 – 4]. Оптимизация условий синтеза варьированием температуры ( $70 - 120^0$  C), концентрации реагентов, щелочности и времени восстановления позволила получить рентгенографически чистую (без промежуточных продуктов) НПС (рис. 1). Химические составы НПС Ni-Cd задавали соотношением солей металлов – прекурсоров. Порошки выбранных составов получали в реакторе открытого типа восстановлением избытком гидразингидрата в сильнощелочной среде при температуре  $120^0$  C при постоянном перемешивании.

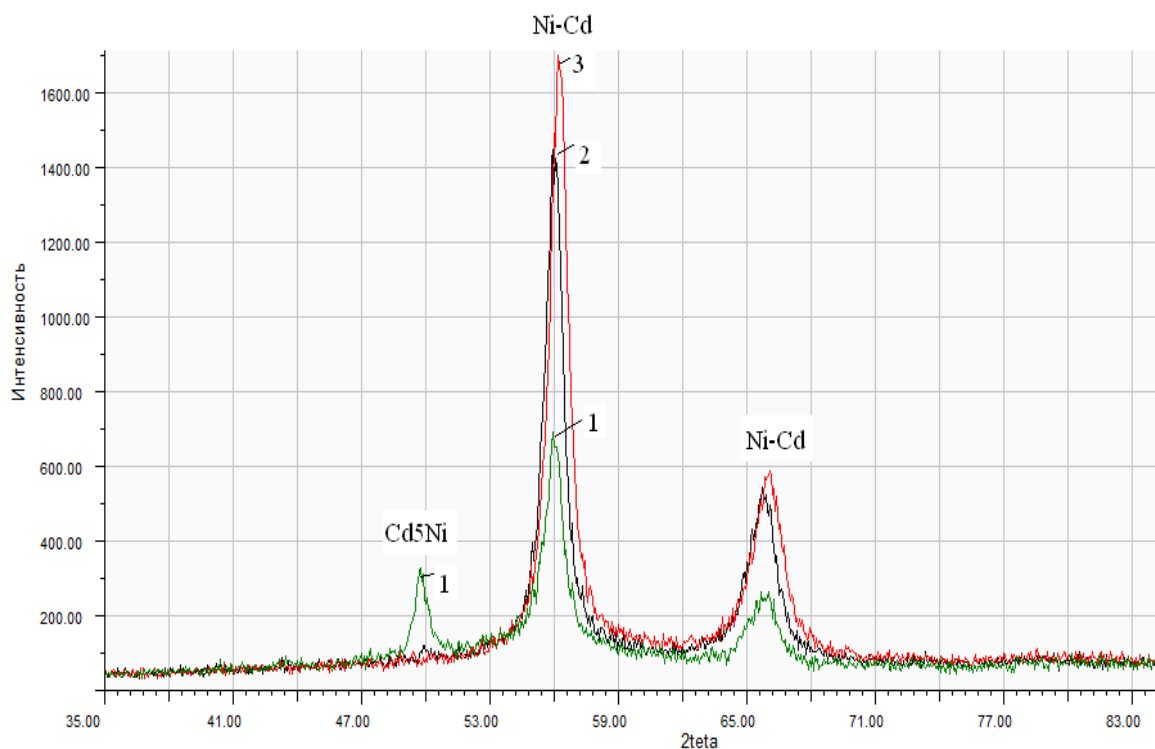


Рис. 1. Рентгенограммы НПС Ni-Cd (1 – 20 мол. % Cd; 2, 3 – 10 и 5 мол. % Cd соответственно)

Кристаллические структуры и фазовые составы полученных объектов идентифицировались методом рентгеновской дифракции. Измерения выполнены на рентгендифрактометрах ДИФРЕЙ-401 и ДРОН-3 (железное излучение). Этим методом рассмотрены особенности фазовых состояний НПС Ni-Cd в области составов богатых никелем (до 20 мол. % кадмия).

Установлено наличие принципиальных отличий фазового состава наноструктурированной системы от известной из литературы для массивного (макноразмерного) сплава Ni-Cd (рис. 2).

В рассмотренной области составов макноразмерная система Ni-Cd является двухфазной (смесь Ni и интерметаллида NiCd), полученная же нами НПС в области  $\leq 12$  мол.% Cd однофазна; положения рефлексов на рентгенограммах не соответствуют стандартным положениям для указанных фаз, а характер зависимости параметров решетки свидетельствует об образовании твердого раствора (рис. 3).

При содержании  $\approx 20$  мол.% Cd формируется также интерметаллид  $Cd_5Ni$  (рис. 1), имеющийся на фазовой диаграмме равновесной системы, но в области богатой кадмием ( $\approx 20$  мол.% Cd).

Полученные результаты свидетельствуют о двух фазово-структурных особенностях наноструктурированного Ni-Cd относительно фазовой диаграммы системы в макноразмерном состоянии.

Формирование неравновесных твердых растворов является, как показывает весь комплекс полученных результатов [1 – 9], типичным процессом при синтезе НПС методом жидкофазного восстановления смесей прекурсоров в условиях значительного различия окислительно-восстановительных потенциалов прекурсоров. При высоких скоростях процесса (в нашем случае времена полного превращения  $\approx 20$  мин) восстанавливается с большей скоростью естественно, более благородный металл, в нашем случае – никель, концентрация которого к тому же является более высокой, с включением в фазу НПС в условиях неравновесности процессов менее благородного компонента.

Формирование неравновесного твердого раствора богатого никелем должно приводить по ходу процесса к обеднению никелем смеси растворов прекурсоров и как следствие этого – к созданию условий образования фазы интерметаллида на поздних этапах восстановления раствора, насыщенного кадмием.

Таким образом, в работе изучены особенности фазового состава и кристаллических структур наноструктурированной системы Ni-Cd, в том числе впервые установлено формирование в НПС упорядоченной фазы интерметаллида ( $Cd_5Ni$ ).

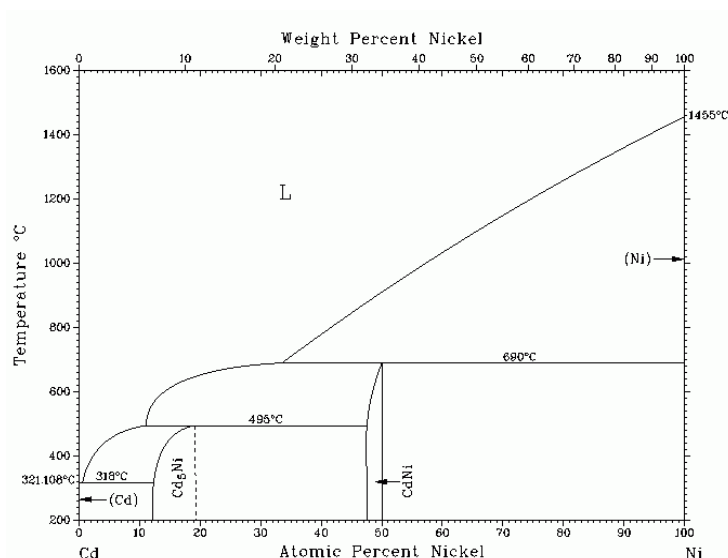


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний для двухкомпонентной системы Ni-Cd

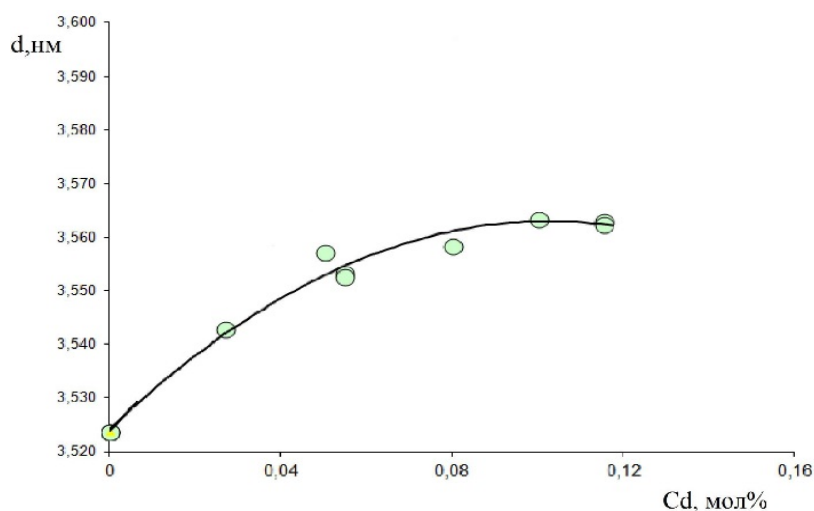


Рис. 3. Зависимость параметра ГЦК ячейки Ni-Cd от мольной доли Cd

### Литература

1. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г. Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 79 – 83.
2. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Попова А. Н., Додонов В. Г., Колмыков Р. П. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем // Перспективные материалы. 2008. Вып. 6. С. 249 – 254.
3. Zaharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M., Dodonov V. G. Research of synthesis of nanosystems including iron-group metals // Sviridov Readings. Biearus. St. Univ 6 – 9 Aprot. 2010. P. 25.
4. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г. Наноразмерные порошки системы железо-никель // Перспективные материалы. 2010. № 3(1). С. 60 – 72.
5. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н. Плотность наноразмерных порошков систем Fe-Co и Fe-Ni // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 156 – 164.
6. Zaharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys // Mater. Letters. 2012. № 74. P. 173 – 175.
7. Zaharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M., Dodonov V. G. Nanosize Powders of Transition Metals Binary Systems // Y. Phys. Conf. Se. 2012, 345012024
8. Васильева О. В. Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель-медь: дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2013.
9. Датий К. А. Получение и физико-химические свойства наноструктурированных порошков железо-кобальт-никель: дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2013.

**Информация об авторах:**

**Вальнюкова Анастасия Сергеевна** – аспирант Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [nastya711@bk.ru](mailto:nastya711@bk.ru)

**Anastasiya S. Valnyukova** – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Пугачев Валерий Михайлович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, [vm1707@mail.ru](mailto:vm1707@mail.ru).

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

**Захаров Юрий Александрович** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, [zaharov@kemsu.ru](mailto:zaharov@kemsu.ru).

**Yury A. Zakharov** – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids. KemerovoStateUniversity.

*Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.*