

УДК 621.762.242+621.762.71

**Н. Ф. Куцевская¹, А. Е. Перекос², В. З. Войнаш²,
В. П. Залуцкий², А. Е. Куцевский³, А. И. Олешко³,
Н. Д. Рудь², И. В. Уварова³**

¹ Институт коллоидной химии и химии воды им. А. Д. Думанского НАН Украины
03142 Киев, пр. Вернадского, 42, Украина

² Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
03142 Киев, пр. Вернадского, 36, Украина

³ Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
03142 Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, ГСП

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ Fe – Co – Ni. СООБЩЕНИЕ III. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА

Ключові слова: нанорозмірні частинки, рентгеноструктурний аналіз, електронна мікроскопія, щільність дислокацій, кристалічна структура.

Методом рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів із залученням електронної мікроскопії вивчено кристалічну структуру, морфологію та фазовий склад нанорозмірних магнітних порошків, одержаних відновленням оксалатів заліза, кобальту та нікелю в газовому середовищі, що містить вуглець. Порівняння даних фазового та мікрорентгеноспектрального аналізів дали змогу встановити факт наявності у відновлених порошках достатньої кількості вільного вуглецю, який не утворює карбідів і якому можна приписати роль екрануючого компонента, що перешкоджає окисненню металевої фази. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу проведено оцінку щільності дислокацій у досліджених зразках.

Введение

Одной из важнейших особенностей наноразмерных порошков (НРП) на основе железа является их высокая физико-химическая активность, позволяющая широко использовать их в качестве катализаторов различных химических реакций, магнитных носителей, материалов с памятью формы и т. д. [1, 2]. Однако их высокая физико-химическая активность создает и достаточно сложные проблемы сохранения структуры, дисперсности и морфологии частиц как в процессе получения, так и при их транспортировке, хранении и использовании. Для получения наноразмерных металлических порошков наиболее пригодными являются восстановительные газовые либо жидкостные среды [3]. Главной труднорешаемой проблемой остается защита их поверхности от воздействия окружающей среды (воздуха) при выгрузке и хранении. Для этого используют различные пассивирующие добавки, покрывают НРП защитными оболочками, помещают в изолирующую газовую или жидкую защитные среды [4]. Сохранение уникальных свойств НРП, а иногда и формирование нового комплекса их физико-хи-

© Н. Ф. КУЦЕВСКАЯ, А. Е. ПЕРЕКОС,
В. З. ВОЙНАШ, В. П. ЗАЛУЦКИЙ,
А. Е. КУЦЕВСКИЙ, А. И. ОЛЕШКО,
Н. Д. РУДЬ, И. В. УВАРОВА, 2008

мических характеристик часто достигается при использовании различного рода стабилизаторов, представляющих собой, как правило, полимерную матрицу с внедренными в нее НРП [1].

Так, в работах [5—7] магнитные нанопорошки железа, обладающие достаточной устойчивостью к воздействию кислорода воздуха и некоторых коррозионных сред, получали восстановлением оксидов железа в атмосфере водорода в присутствии специальных добавок с достаточно высоким содержанием оксидов и карбидов в порошках. В работах [8, 9] термохимическое восстановление оксидов Fe, Co и Ni проводили в углеродосодержащей газовой среде, что позволило получить наноразмерные порошки сплавов на основе железа с удельной поверхностью до $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что соответствует размерам частиц до 100 нм, и обеспечить их достаточно высокую термическую и коррозионную устойчивость.

В настоящей работе изучены фазовый состав и кристаллическая структура, а также проведена оценка плотности дислокаций НРП Fe-Co-Ni, полученных термическим восстановлением смесей оксидов железа, кобальта и никеля в углеродосодержащей газовой среде, методом, описанным в работах [8, 9].

Методика эксперимента

Термохимические порошки (ТХП) Fe-Co-Ni были получены восстановлением порошковой смеси оксидов Fe, Co и Ni с соотношением компонент 60, 30 и 10 % (масс. доля) соответственно, в специальной углеродосодержащей среде по методике, подробно описанной в работе [9]. Кристаллическую структуру определяли методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3,0 в кобальтовом излучении. Особенности морфологического строения порошков изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Camscan. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и плотности дислокаций определяли методом аппроксимаций в приближении Вильямсона—Холла [10, 11].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В соответствии с результатами исследований, описанными в работе [9], было установлено, что в зависимости от температуры процесса восстановления смеси оксидов железа, никеля и кобальта в углеродосодержащих средах меняется удельная поверхность восстановленных порошков, проходя через максимум в $96 \text{ м}^2/\text{г}$ при $330 \text{ }^\circ\text{C}$, и фазовый состав ТХП Fe-Co-Ni. Для уточнения полученных ранее данных кроме фазового состава был проведен анализ размеров ОКР и плотностей дислокаций продуктов восстановления смеси оксидов в углеродосодержащей газовой среде в зависимости от температуры синтеза (табл.1). На рис. 1 представлены дифрактограммы Fe-Co-Ni порошков, синтезированных при температурах 286, 333 и $468 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты рентгеновского фазового анализа свидетельствуют о том, что при температурах синтеза $t < 333 \text{ }^\circ\text{C}$ ТХП Fe-Co-Ni содержат в основном кристаллические фазы α (Fe-Co-Ni) с ОЦК решеткой и оксиды металлов. При повышении температуры синтеза $t > 231 \text{ }^\circ\text{C}$ количество α -фазы в ТХП увеличивается, а оксидов уменьшается. Кроме этих фаз в ТХП появляется кристаллическая фаза с ГЦК решеткой γ (Fe-Co-Ni), количество которой растет при увеличении температуры синтеза, достигая значений 30—35 % (масс. доля) при температурах выше $426 \text{ }^\circ\text{C}$. Важно отметить, что при проведении синтеза при температурах $t > 333 \text{ }^\circ\text{C}$ оксиды и карбиды в ТХП отсутствуют. Это обстоятельство чрезвычайно важно, так как увеличение металлической компоненты обеспечивает повышение магнитных характеристик ТХП.

Результаты расчета размеров областей когерентного рассеяния D и плотности дислокаций ρ , возникающих в ТХП в процессе их синтеза, приведены в табл. 1. Видно, что значения этих структурных параметров закономерно изменяются с увеличением температуры синтеза.

Представляют интерес данные величины ОКР D , которая находится в пределах от 12 до 100 нм. Для наноразмерных порошков с удель-

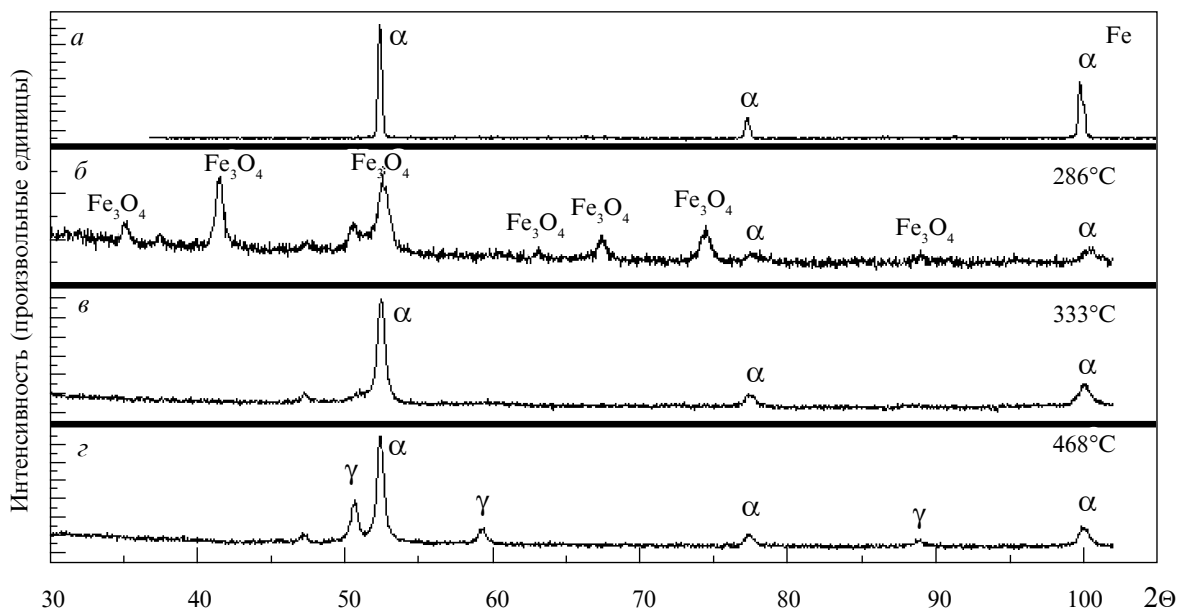


Рис. 1. Дифрактограммы (а) — чистого Fe (эталон) и ТХП, синтезированных при температурах, °С: 286 (б), 333 (в), 468 (з)

Таблица 1. Изменение фазового состава и размеров ОКР продуктов восстановления смеси оксалатов в углеродосодержащей газовой среде в зависимости от температуры синтеза

Температура синтеза <i>t</i> , °С	Фазовый состав, % (масс. доля)			<i>D</i> , нм	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$
	α -фаза Fe-Co-Ni (ОЦК)	γ -фаза Fe-Co-Ni (ГЦК)	Fe ₃ O ₄		
231	40	< 1	60	12,0	-
286	45	< 1	55	14,0	3,9
333	90	8	2	24,0	-
385	90	10	-	27,0	2,08
426	89	11	-	54,0	-
468	70	30	-	85,0	1,03
510	65	35	-	100	0,7

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа ТХП, полученных при различных температурах синтеза

Температура синтеза <i>t</i> , °С	Элементный состав, % (масс. доля)				
	Fe	Co	Ni	O	C
286	37,2	20,4	5,8	18,9	16,5
333	39,6	21,8	3,1	9,8	22,0
510	46,5	25,3	6,8	2,9	18,4

ной поверхностью до 100 м²·г⁻¹ она близка или совпадает с размерами металлических частиц.

Для интерпретации полученных результатов важно сравнить фазовый состав ТХП с микрорентгеноспектральным элементным анализом (табл. 2). Эти результаты свидетельствуют о том, что в ТХП кроме Fe, Co и Ni в больших количествах присутствуют углерод и кислород, причем общее количество этих элементов в отдельных случаях достигает 35 % (масс. доля), например,

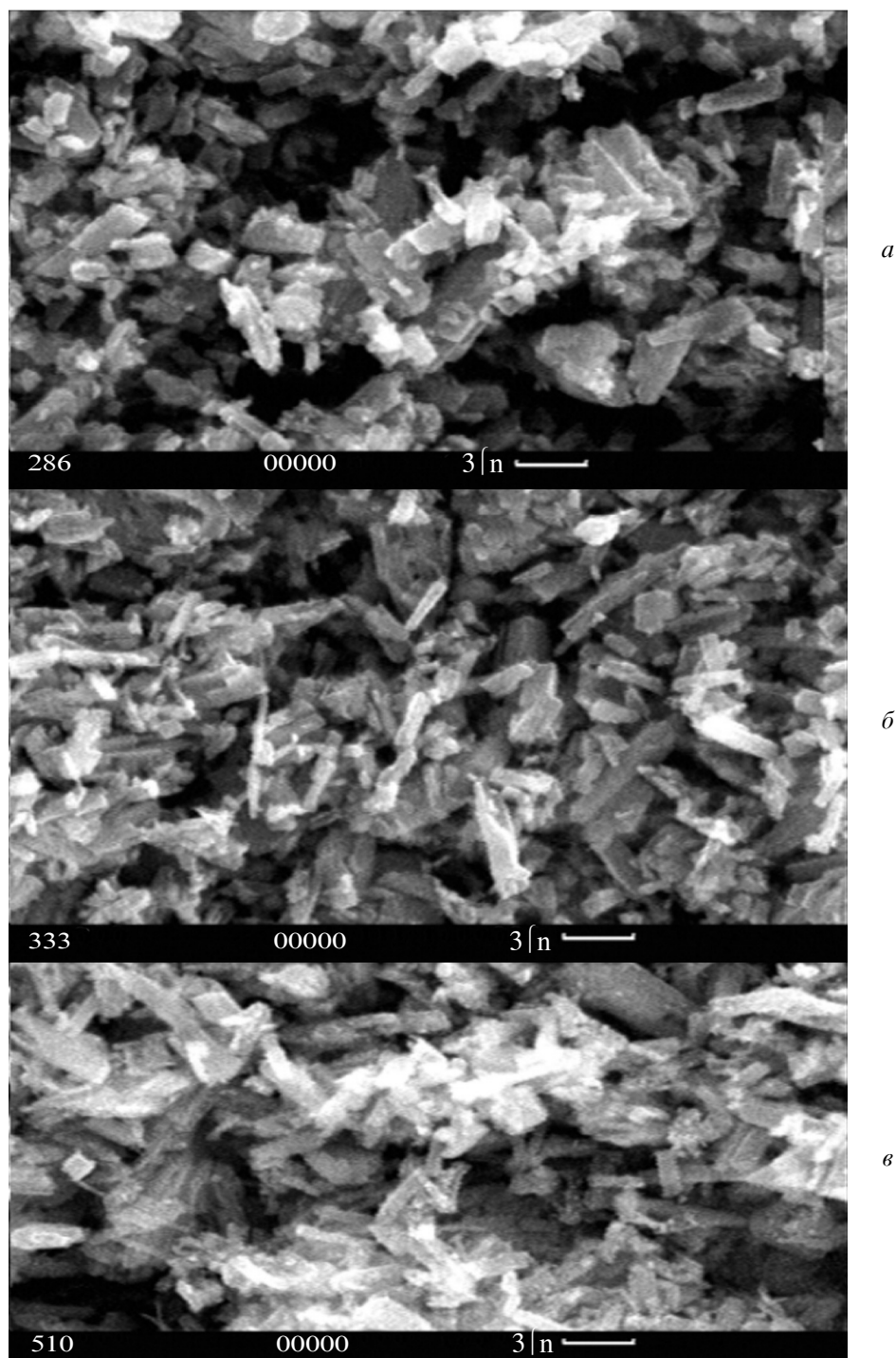


Рис. 2. Типичное электронно-микроскопическое изображение порошков, полученных при температурах синтеза 286 (а), 333 (б) и 510 (в) °С

при температуре синтеза 286 °С. Согласно результатам рентгеноструктурного и фазового анализов, приведенным на рис. 1 и в табл. 1, оксиды металлов присутствуют в ТХП только при температурах синтеза 231, 286 и 333 °С. Это подтверждается и данными микрорентгеноспектрального анализа. Резкое уменьшение содержания кислорода наблюдается при повышенных температурах, когда рентгенофазовый анализ уже не фиксирует оксидных фаз. Наличие в ТХП, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, большого количества углерода связано с его присутствием в виде свободного углерода, т. к. образование карбидных фаз не фиксируется. Наличие несвязанного углерода способствует созданию экранирующей пленки на поверхности восстанавливаемых порошков, что и обеспечивает их устойчивость против окисления. Уменьшения содержания несвязанного углерода, по-видимому, можно добиться изменением соотношений углеродосодержащих компонентов газовой фазы при синтезе порошков Fe, Co и Ni.

На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопических исследований. На микрофотографиях видны агломераты частиц продолговатой неправильной формы, размеры которых находятся в интервале от 3 до 10 мкм. Эти размеры почти на два порядка превышают размеры ОКР, которые приведены в табл. 1.

Подобные структуры, содержащие частицы металлов, были получены и изучены в работах [12, 13]. Особый интерес представляют микро- и нанопористые структуры, содержащие частицы ферромагнитных металлов. Магнитные свойства таких систем изменяются в широких пределах в зависимости от размера наночастиц, их объемной доли (степени упаковки) в матрице, от взаимодействия между ними, а также от взаимодействия между частицами и матрицей (агломератами).

Результаты рентгеноструктурного анализа позволили также оценить плотность дислокаций в ТХП Fe-Co-Ni. Данные табл. 1 показывают, что плотность дислокаций в ТХП имеет порядок 10^{11} см^{-2} , что существенно превышает значение плотности дислокаций в отожженных массивных образцах железа, где эта величина

составляет 10^6 — 10^8 см^{-2} [14]. Полученные значения плотности дислокаций для ТХП Fe-Co-Ni имеют тот же порядок, что и для ТХП железа, изученных в работе [15], и близки к значению плотности дислокаций холоднодеформированных металлов [14]. Следует отметить (см. табл. 1), что плотность дислокаций в ТХП имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры синтеза, что может свидетельствовать, с одной стороны, об укрупнении частиц при повышении температур синтеза, с другой — о совершенствовании его структуры при отжиге за счет повышенных температур. Возможно, это связано с увеличением подвижности дислокаций с ростом температуры синтеза, их аннигиляцией и выходом на поверхность [16].

Таким образом, результаты, полученные нами на основании данных микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов, а также электронной микроскопии, подтверждают факт получения наноразмерных частиц Ni-Co-Fe твердых растворов при низкотемпературном разложении/восстановлении специально приготовленной смеси оксалатных солей в углеродосодержащих газовых средах.

Выводы

1. Установлена связь между температурой процесса разложения/восстановления смеси оксалатов железа, никеля и кобальта и величиной ОКР D , которая изменяется в пределах от 12 до 100 нм и для наноразмерных порошков близка или совпадает с размерами металлических частиц, определенными из данных по удельной поверхности порошков.

2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о присутствии в восстановленных порошках несвязанного углерода, который может выполнять функцию экранирующего слоя, препятствующего окислению металлических частиц.

3. Большая плотность дислокаций в ТХП свидетельствует о несовершенстве структуры порошков.

Методом рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов с привлечением данных электронной микроскопии изучены кристаллическая структура,

морфология и фазовый состав наноразмерных магнитных порошков, полученных восстановлением оксалатов железа, кобальта и никеля в углеродосодержащей газовой среде. Сравнение данных фазового и микрорентгеноспектрального анализов позволили установить факт наличия в восстановленных порошках достаточного количества несвязанного углерода, не образующего фазы карбидов, которому можно приписать роль экранирующего компонента, препятствующего окислению металлической фазы. По данным рентгеноструктурного анализа проведена оценка плотности дислокаций в исследованных образцах.

Ключевые слова: наноразмерные частицы, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, плотность дислокаций, кристаллическая структура.

Crystal structure, morphology and phase composition of nanosized magnetic powders prepared by reduction of Fe, Ni and Co from oxalates in carbon contained gas media has been studied by X-ray phase and X-ray spectrum analysis and electron microscopy. The comparison of X-ray phase and X-ray spectrum analysis data allowed establishing the fact of free carbon presence and absence of carbide phases. Carbon can have a shielding action preventing the metals against oxidation. The dislocation density has been evaluated by X-ray analysis.

Keywords: nanoparticle, X-ray analysis, electron microscopy, dislocation density, crystal structure

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2001. — 224 с.
2. Чуистов К. В., Перекоп А. Е., Шнак А. П. и др. Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и применения // Успехи физики металлов. — 2003. — №4. — С. 235—270.
3. Шнак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные наноструктурные материалы. — Киев: Академперіодика, 2001. — 588 с.
4. Ильин А. П., Громов А. А., Тихонов Д. В. Проблемы пассивации ультрадисперсных порошков алюминия // Перспективные материалы. — 2003. — №5, — С. 95—101.
5. Куцевская Н.Ф. Высокодисперсные порошки Fe – Co – Ni, получаемые термохимическим методом // Порошковая металлургия. — 1999. — №3/4. — С. 111—113.
6. Куцевская Н.Ф. Влияние магнитного поля высокодисперсных ферромагнетиков на некоторые биологические объекты // Биополимеры и клетка. — 1997. — 13, №1. — С.14—17.
7. Швец Т.М., Куцевская Н.Ф. Термическая устойчивость порошков высокодисперсных ферромагнетиков // Порошковая металлургия. — 2000. — №5/6. — С. 1—4.
8. Куцевская Н. Ф., Уварова И. В., Олешко А. И. Синтез ферромагнитных наноразмерных Fe – Co – Ni порошков. 1 Синтез нанодисперсных смешанных оксалатов // Наноструктурное материаловедение. — 2005. — №2 — С. 19—23.
9. Куцевская Н. Ф., Уварова И. В., Перекоп А. Е. и др. Синтез наноразмерных магнитных порошков ферромагнетиков. Сообщение II. Фазовый состав и магнитные свойства // Наноструктурное материаловедение. — 2007. — №1. — С. 3—8.
10. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. — М.: МГУ. — 1972. — 246 с.
11. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-графический анализ. — М.: Металлургия, 1979. — 366 с.
12. Федосюк В. М., Данишевский А. М., Курдуков Д. А. и др. Магнитные свойства кластеров в нанопористом углероде // Физика твердого тела. — 2003. — 45 — В9. — С. 1667—1670.
13. Tavtaji P., Gouzalez-Carreno T., Bomati-Mignel O., Serna C. I. Magnetic behavior of superparamagnetic Fe nanocrystals confined inside submicron – sized spherical silica particles // Physical review. — 2004. В 69. — №9. — P. 094401—094409.
14. Юм-Розери В. В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. — М.: Металлургия. — 1959. — 391 с.
15. Швец Т. М., Куцевская Н. Ф., Перекоп А.Е. Исследование фазового состава и кристаллической структуры высокодисперсных порошков железа и его композиций с Ag, Au, Cu, Pt и Zn // Порошковая металлургия. — 2003. — №1/2. — С. 28—35.
16. Гуляев А. П. Металловедение. — М.: Металлургия, — 1986. — 544 с.