



УДК 538.22,621.762

© 2007

Н. Ф. Кущевская, А. Е. Перекос, И. В. Уварова, В. З. Войнаш,
Т. В. Ефимова, Э. В. Польшин, А. Е. Кущевский, А. И. Олешко,
Т. Е. Бабутина

Магнитные Fe—Co—Ni наночастицы, полученные восстановлением из смеси оксалатов

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

Magnetic properties and dispersity of powders prepared by reduction of Fe, Ni, and Co from a mixture of oxalates in carbonaceous gas media have been studied using Mossbauer and small angle x-ray analyses and magnetic mapping. The influence of dispersity, morphology, and phase composition of the powders on their magnetic characteristics has been shown.

Магнитные свойства порошков на основе железа можно изменять в широких пределах в зависимости от их структуры, фазового состава и дисперсности [1–5]. Это открывает широкие перспективы их использования в качестве высокоэффективных магнитомягких и магнитотвердых материалов для магнитной записи информации, в различных магнитных устройствах, в микроэлектронике, медицине и т. д.

Особый интерес представляют магнитные наноматериалы на основе металлов группы железа. Так, например, намагниченность насыщения наноразмерных частиц (НРЧ) кобальта при уменьшении их размеров от 100 до 50 нм уменьшается почти в 1,4 раза [6]. Коэрцитивная сила, как правило, при уменьшении размеров частиц возрастает, достигая максимума при размерах, соответствующих одному магнитному домену, а при дальнейшем уменьшении начинает уменьшаться.

В свою очередь, при некоторых достаточно малых значениях размеров наночастиц может наблюдаться явление суперпарамагнетизма, приводящее к уменьшению магнитных характеристик, которое не всегда желательно с точки зрения практического использования магнитных материалов. Ответственными за снижение магнитных характеристик могут быть и другие причины, например, уменьшение размера ферромагнитного ядра частиц в результате окисления их поверхности, существование “мертвых” слоев атомов на их поверхности, которые не дают вклада в намагниченность.

Значительное влияние на фазово-структурное состояние НРЧ, их строение, дисперсность и на магнитные свойства оказывают технологические параметры процесса получения

НРЧ. В настоящей работе изучено влияние условий синтеза на дисперсность и магнитные характеристики порошков сплавов на основе железа.

Были исследованы порошки $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}$ (% по массе), полученные восстановлением из смеси специально приготовленных оксалатов, согласно методике, описанной в статье [7]. Восстановление проводили в углеродсодержащих газовых средах в диапазоне температур от 231 до 510 °С. Фазовый состав продуктов восстановления определяли при помощи рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Для этого использовали рентгеновской дифрактометр ДРОН-3,0 с Co-излучением и мессбауэровский спектрометр фирмы “Wissel” в режиме постоянных ускорений с источником Co^{57} в матрице Сг активностью 50 мК (К — Кюри). Магнитные измерения проводили на баллистическом магнитометре в магнитных полях до 10 кЭ при комнатной температуре. Размеры частиц определяли по уширению рентгеновских линий на дифрактограммах методом аппроксимаций в приближении Вильямсона–Холла [8], удельную поверхность порошков — по методу тепловой десорбции азота.

Фазовый состав, удельная поверхность и размеры ОКР продуктов восстановления в зависимости от температуры процесса приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены данные по восстановлению железа из оксалата железа в атмосфере водорода.

Как свидетельствуют эти данные, в области температур 330–380 °С в углеродсодержащей газовой среде наблюдается полное восстановление металлов из оксалатных солей с образованием преимущественно магнитной α -фазы, в то время как при восстановлении железа из оксалата железа в водороде в области тех же температур в качестве основных фаз обнаружено α -Fe в количестве 33% и до 62% магнетита (Fe_3O_4). Содержание ГЦК железа уменьшается до 5%. Согласно данным рентгеновского фазового анализа, между железом, кобальтом и никелем образуются твердые растворы. При повышении температуры восстановления количество α -фазы уменьшается при одновременном увеличении содержания ГЦК- фазы. Таким образом, в области низких температур наблюдается преимущественное образование α -фазы.

Следует обратить внимание на величину ОКР D, которая находится в пределах от 12 до 100 нм, т. е. близка или совпадает с размерами доменов.

С другой стороны, удельная поверхность восстановленных порошков с увеличением температуры процесса изменяется не столь однозначно, как размеры областей ОКР, проходя через максимум при 330 °С в области повышенного содержания α -фазы и присутствия остаточных порций кислорода в порошках. Обычно при восстановлении металлов из оксидов в водороде удельная поверхность продуктов реакции растет, достигая максимума при малых

Таблица 1. Фазовый состав, удельная поверхность и размеры ОКР продуктов восстановления смеси оксалатов в углеродсодержащей газовой среде

Температура, °С	Фазовый состав			Размер ОКР <i>D</i> , нм	Удельная поверхность, м ² /г
	α -фаза (ОЦК)	γ -фаза (ГЦК)	Fe_3O_4		
231	40	—	60	12,0	66
286	45	—	55	14,0	50
333	90	8	2	24,0	96
385	90	10	—	27,0	48
426	89	11	—	54,0	45
468	70	30	—	85,0	57
510	65	35	—	>100	56
Fe	33	5	62	—	—

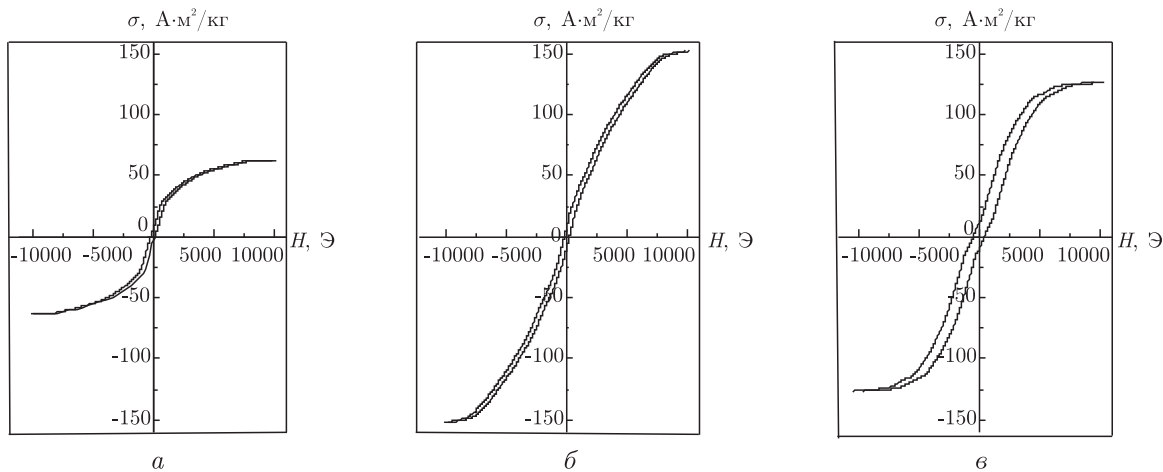


Рис. 1. Зависимости удельной намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля ТХП Fe–Co–Ni, синтезированных при 231 °С (а), 333 °С (б) и 510 °С (в)

содержаниях остаточного кислорода, и падает при повышении температуры до значений, необходимых для достижения полноты прохождения реакции [9].

Магнитные характеристики восстановленных Fe–Co–Ni порошков (удельная намагниченность насыщения σ_s , коэрцитивная сила H_c и остаточная удельная намагниченность σ_r) в зависимости от условий получения представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Из этих результатов видно, что намагниченность насыщения вначале постепенно увеличивается по мере роста температуры синтеза до 426 °С, достигает своего максимального значения, равного $152 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, после чего практически перестает изменяться. Иной характер изменения величин коэрцитивной силы и остаточной индукции — они имеют вид кривых с максимумом, причем максимальных значений H_c и σ_r достигают в области температур 333–468 °С. Зависимости удельной намагниченности от величины приложенного магнитного поля, представленные на рис. 1 для магнитных порошков на основе железа, синтезированных при 231, 333 и 510 °С, имеют вид, характерный для ферромагнетиков — быстрый рост в области магнитных полей, сравнимых с величиной коэрцитивной силы материала, почти линейный рост в области средних и высоких полей в результате процессов вращения магнитных моментов частиц и выход на насыщение при больших полях. Следует отметить, что для образцов, синтезированных при 231 и 333 °С, на кривых $\sigma(H)$ наблюдаются изломы, положения которых по оси ординат зависят от температуры синтеза, а по оси абсцисс — не зависят.

Таблица 2. Магнитные свойства порошков Fe–Co–Ni, полученных восстановлением из смеси оксалатных солей в углеродсодержащих газовых средах в зависимости от температуры синтеза

Температура синтеза, °С	σ_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	H_c , кА/м	σ_r , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$
231	63	12,8	14,52
286	69,3	16,5	12,44
333	126,5	37,2	44,67
385	129,6	34,0	35,73
426	150,6	34,0	35,73
468	152,4	28,0	42,70
510	152,3	16,8	16,01

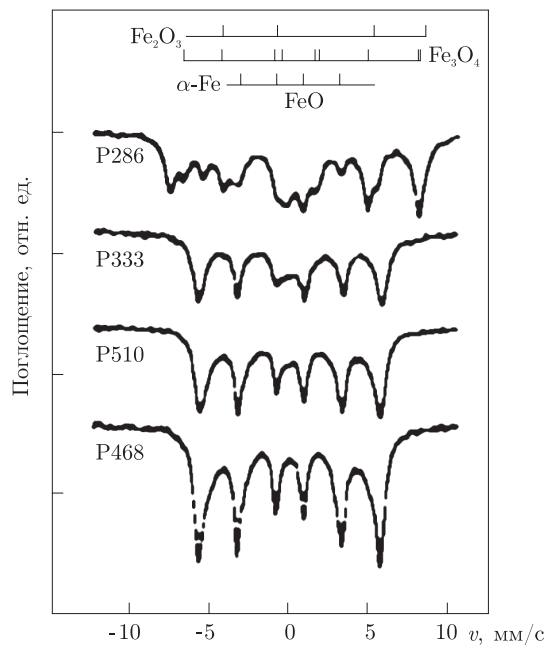


Рис. 2. Мессбауэровские спектры поглощения порошков Fe–Co–Ni, синтезированных при 286, 333, 468 и 510 °С

Мессбауэровские спектры поглощения порошков, синтезированных при 286, 333, 468 и 510 °С, приведены на рис. 2, из которого видно, что они состоят из нескольких компонент, соответствующих кристаллическим фазам α -Fe, FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃. Соотношения интенсивности линий поглощения от этих фаз в спектрах изменяются с увеличением температуры проведения синтеза: интенсивности линий от α -фазы растет, а от оксидов — уменьшается, в спектрах порошков, синтезированных при 468 и 510 °С, линии от оксидов отсутствуют.

Результаты мессбауэровских исследований находятся в полном соответствии с результатами рентгеноструктурных исследований, представленных в табл. 1. Эти результаты свидетельствуют о том, что в области температур синтеза, превышающих 286 °С, кроме α -(Fe–Co–Ni) и оксидов этих металлов в восстановленных порошках присутствует также γ -(Fe–Co–Ni), причем количество этой фазы возрастает с увеличением температуры синтеза. Наоборот, оксиды железа присутствуют в восстановленных порошках только при низких температурах синтеза, не превышающих 333 °С. При более высоких температурах синтеза фиксируются только две кристаллические фазы α - и γ -(Fe–Co–Ni), причем количество α -(Fe–Co–Ni) с увеличением температуры синтеза уменьшается, а γ -(Fe–Co–Ni) увеличивается и при температурах синтеза 468 и 510 °С достигает значений 30 и 35% соответственно. Следует отметить, что это обстоятельство никак не сказывается на виде мессбауэровских спектров поглощения или на значениях удельной намагниченности насыщения порошков, восстановленных в углеродсодержащих газовых средах (см. табл. 2). Это свидетельствует о том, что γ -фаза в сложных Fe–Co–Ni системах в отличие от фазы Fe, полученного восстановлением из оксалата железа в водороде, ферромагнитна с близким по отношению к α -(Fe–Co–Ni) значениям удельной намагниченности насыщения. Видно, что излом на кривых $\sigma(H)$ происходит при больших значениях удельной намагниченности в порошках, синтезированных при температурах 286 и 333 °С, появление этих изломов следует связать с наличием в них оксида железа Fe₃O₄, который имеет приблизительно в три

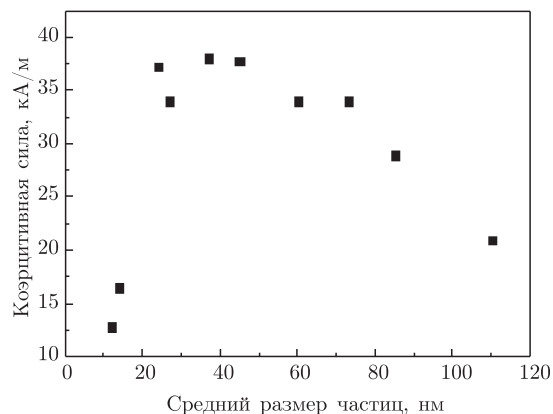


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы Fe–Co–Ni восстановленных порошков от размеров частиц

раза меньшее значение удельной намагниченности насыщения, чем чистое α -Fe [10]. В этом случае значение удельной намагниченности в точке излома для порошка, восстановленного при 231 °С, где оксида Fe₃O₄ больше, должно быть выше, чем для порошка, синтезированного при 333 °С, что и подтверждено экспериментально (кривые *a* и *б* см. на рис. 1).

Установлено, что коэрцитивная сила восстановленных Fe–Co–Ni порошков при температурах синтеза 333–468 °С достигает максимального значения, равного ~37,2 кА/м. Такое значение коэрцитивной силы может свидетельствовать о том, что механизмом перемагничивания исследованных восстановленных порошков являются процессы вращения магнитных моментов НРЧ в приложенном магнитном поле, обусловленные наличием в них кристаллографической магнитной анизотропии [10, 11]. Величину коэрцитивной силы материала в результате процессов вращения намагниченности можно оценить по формуле [10, 11]:

$$H_c = \frac{2K}{I_s}, \quad (1)$$

где K — вторая константа магнитной анизотропии материала; I_s — его намагниченность насыщения.

Для чистого железа ($K \sim 5 \cdot 10^5$ эрг/см³, $I_s \sim 1700$ Гс) формула (1) дает для коэрцитивной силы $H_c \sim 500$ Э или $H_c \sim 40$ кА/м, что находится в качественном соответствии с данными для коэрцитивной силы, приведенными в табл. 2.

Для реализации механизма перемагничивания восстановленных порошков в результате процессов вращения необходимо, чтобы НРЧ находились в однодоменном состоянии. Это подтверждено экспериментально, так как известно, что критический размер перехода в однодоменное состояние для железа составляет 15,0–34,0 нм; для кобальта — 16,0–35,0 нм; а для никеля — 42,0–79,0 нм [3, 12]. Эти значения находятся в соответствии со значениями размеров областей когерентного рассеяния, которые определены по уширению рентгеновских линий на дифрактограммах и в нанометровом диапазоне размеров близки или совпадают с размерами НРЧ.

Представляло интерес изучить размерную зависимость коэрцитивной силы от размеров частиц $H_c(R)$, которая представлена на рис. 3 в соответствии с результатами, приведенными в табл. 1 и 2. Видно, что на кривой зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц наблюдается максимум в области размеров 30–40 нм. Размерная зависимость коэрцитивной силы характерна для малых ферромагнитных НРЧ и обусловлена тем, что с уменьшением

их размеров происходит перестройка доменной структуры [2, 3, 11], которая заключается в переходе от многодоменного состояния к однодоменному. При этом вероятность образования зародышей перемагничивания уменьшается, что приводит к росту коэрцитивной силы. Однако при дальнейшем уменьшении размеров НРЧ происходит уменьшение коэрцитивной силы до нуля, что связано с переходом системы ферромагнитных частиц в суперпарамагнитное состояние [2, 3]. Подобная размерная зависимость коэрцитивной силы обычно наблюдается для системы изолированных друг от друга НРЧ и при малых их концентрациях в матрице, когда можно пренебречь влиянием магнитного взаимодействия между ними и их агрегациями. Влияние этих факторов приводит к смещению максимума на кривых зависимости H_c от размеров частиц в область больших размеров, а также к размытию самих кривых [2, 3]. Существование зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц свидетельствует о высокой степени их изоляции друг от друга и может быть использовано при практическом применении магнитных наноразмерных порошков, полученных восстановлением из оксалатов.

Проведенные исследования показали, что по уровню магнитных свойств наноразмерные Fe–Co–Ni порошки следует отнести к магнитомягким материалам. Это позволяет рекомендовать их для изготовления постоянных магнитов, магнитопластов, различных устройств в радио и микроэлектронике в качестве наполнителей гермитизирующих клеевых композиций, работающих в экстремальных условиях [13].

Работу выполнено при финансовой поддержке УНТЦ (грант 3864).

1. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Киев: ВД “Академперіодика”, 2001. – 588 с.
2. Петров Ю. И. Физика малых частиц. – Москва: Наука, 1982. – 360 с.
3. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наук. думка, 1985. – 248 с.
4. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – Москва: Физматлит, 2001. – 224 с.
5. Скороход В. В., Уварова И. В., Рагуля А. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2001. – 180 с.
6. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – Москва: Атомиздат, 1977. – 264 с.
7. Куцевская Н. Ф., Уварова И. В., Олешко А. И. Синтез ферромагнитных наноразмерных Fe–Co–Ni порошков: Сообщение I. – Синтез нанодисперсных смешанных оксалатов // Наноструктурн. матеріалознавство. – 2005. – № 2. – С. 19–23.
8. Ивернова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1972. – 246 с.
9. Скороход В. В., Паничкина В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 169 с.
10. Бозорт Р. Ферромагнетизм. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1956. – 784 с.
11. Вонсовский С. В. Магнетизм. – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.
12. Швец Т. М., Куцевская Н. Ф. Магнитные свойства высокодисперсных ферромагнетиков, полученных термохимическим способом // Порошк. металлургия. – 2000. – № 9./10. – С. 1–4.
13. Куцевская Н. Ф., Куцевский А. Е., Олешко А. И. Разработка гермитизирующих композиций с наноструктурным наполнителем на основе железа // Там же. – 2006. – № 3./4. – С. 112–117.

*Институт коллоидной химии и химии воды
и.м. А. Д. Думанского НАН Украины, Киев
Институт металлофизики
и.м. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения
и.м. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 07.05.2007