

УДК 548.735.7:[546.74+546.56]

DOI: 10.15372/KhUR20170603

## Магнитные характеристики нанопорошков системы Fe–Co–Ni

К. А. ДАТИЙ<sup>1,2</sup>, В. М. ПУГАЧЕВ<sup>1</sup>, Ю. А. ЗАХАРОВ<sup>1,2</sup>, А. С. БОГОМЯКОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово, Россия

E-mail: zaharov@kemtsu.ru

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия

<sup>3</sup>Институт “Международный томографический центр” Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, Россия

(Поступила 01.10.17; после доработки 11.10.17)

### Аннотация

Восстановлением свежеосажденных смешанных гидроксидов в сильнощелочной среде гидразином во всей области составов полученыnanostructured порошки системы Fe–Co–Ni с различными магнитными характеристиками, перспективные для использования в качестве магнитных материалов. Исследована связь магнитных свойств с фазовым составом и размерами кристаллитов (частиц). Достигнутые значения намагниченности насыщения образцов в области богатого железом твердого раствора превышают параметры известных аналогов. Также установлено, что для ГЦК и ОЦК твердых растворов зависимости “параметр решетки – состав” описываются уравнением плоской поверхности.

**Ключевые слова:** система Fe–Co–Ni, параметры решетки, магнитные свойства nanostructured систем

### ВВЕДЕНИЕ

Система Fe–Co–Ni в массивном (макроразмерном) равновесном состоянии подробно изучена ввиду широкого использования трех- и двухкомпонентных сплавов в различных областях техники. Однако свойства Fe–Co–Ni в наноразмерном или nanostructured состоянии систематически не исследованы, несмотря на перспективность их использования при создании магнитных носителей информации [1, 2], магнитных пленок [3, 4] или волокон нанометрового диаметра [4, 6] с высокими характеристиками, магнитных жидкостей и других материалов [2, 6]. В немногочисленных работах получение Fe–Co–Ni в виде тонких пленок [3, 4], структурированных нанокристаллитов [7], порошков [8] или час-

тиц, осажденных на углеродных волокнах [5], и некоторые их свойства (в основном магнитные) рассмотрены лишь на примерах отдельных составов. В целом же (во всей области составов) система в НС состоянии не изучена: отсутствует важнейшая при исследовании любых систем информация о фазовом составе (за исключением наших работ по НС двухкомпонентным системам [9–12] Fe–Co, Fe–Ni, Co–Ni как составляющим фрагменты рассматриваемой системы), не установлены зависимости свойств, в том числе практически актуальных магнитных характеристик, от фазового и химического составов Fe–Co–Ni.

В настоящей работе для составов с 10 % никеля исследована связь магнитных характеристик с фазовым составом и размерами кристаллитов (частиц).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез НС порошков Fe–Co–Ni во всем диапазоне составов проводился в реакторе фирмы Anton Paar GmbH (Германия) совместным осаждением смешанных гидроксидов металлов щелочью NaOH из водных растворов  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{FeSO}_4$  (квалификация “ч. д. а.”) с последующим восстановлением свежеосажденных гидроксидов гидразином (в форме гидразингидрата). Условия оптимизированы с учетом опыта получения двухкомпонентных НС порошков [11–13] Fe–Co, Fe–Ni и Co–Ni: общее количество солей примерно 0.017 моль (в расчете на получение 1 г металлического порошка), количество гидразина 0.200 моль, pH 12–14, температура 363–368 К, реакционный объем 100 мл, интенсивное перемешивание.

Определение фазового состава и структурных параметров проведено на рентгеновских дифрактометрах “Дифрей-401” (Россия) и D8 ADVANCE (Германия) в железном излучении. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) получены на дифрактометре KPM-1 также в железном излучении. Состав

контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP-6500. Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2010. Магнитные характеристики образцов измерены на SQUID магнетометре MPMSXL в магнитных полях до  $2.0 \cdot 10^4$  Гц при температуре от 5 до 300 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно выполненная аттестация [13] показала, что за исключением составов с содержанием Fe 85 мас. % и более образцы рентгенографически чистые, общее содержание примесных металлов менее 0.5 % (спектрометр iCAP-6500). Совокупность результатов растровой (JEOL JSM 6390), атомно-силовой микроскопии (Cypher), МУРР в сочетании с определением удельной поверхности и пористости (анализатор ASAP-2020) позволила установить трехуровневую пространственную организацию НС частиц (рис. 1): кристаллиты (5–20 нм) – составленные из них компактные

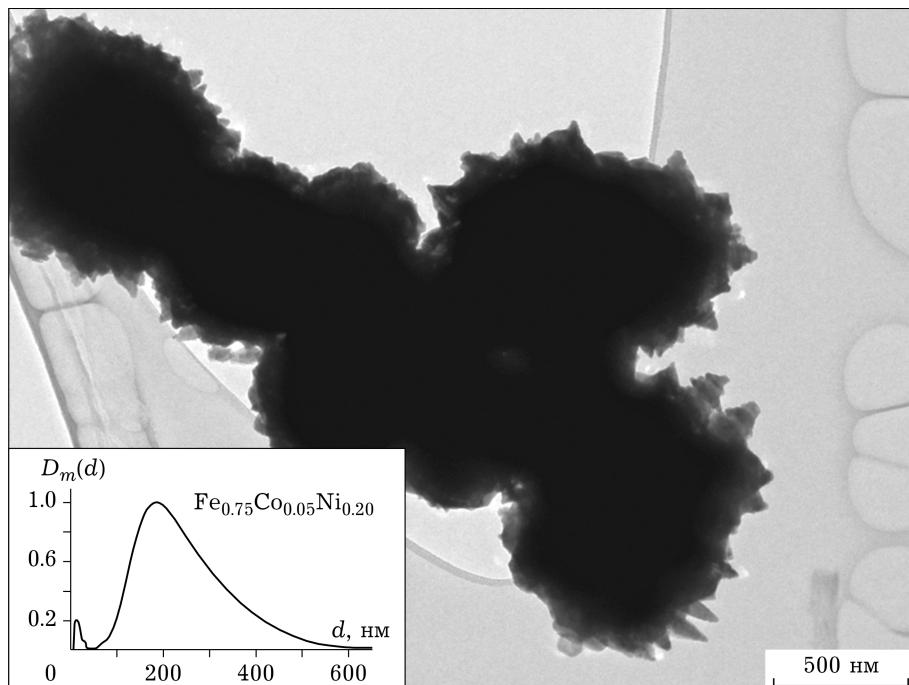


Рис. 1. Электронная микрофотография и массовая функция распределения неоднородностей по размерам образца  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.20}$ .

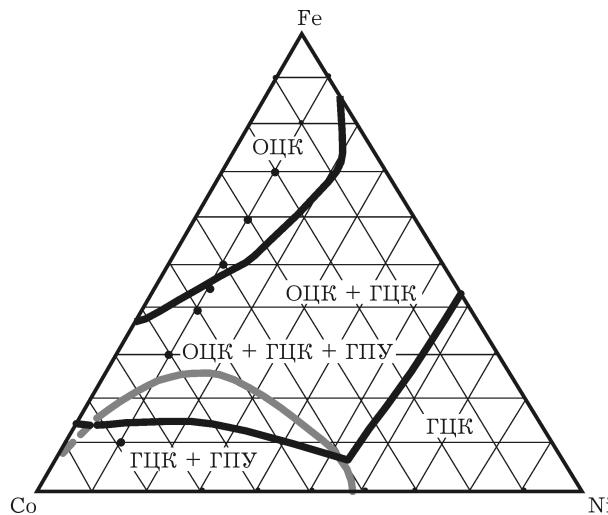


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний НС системы, отвечающая условиям получения. Точками отмечены составы с измеренными магнитными свойствами.

агрегаты (40–80 нм) – образованные из последних мезопористые агломераты (120–500 нм).

Фазовый состав НС системы Fe–Co–Ni получен в виде изотермического (при температуре синтеза 80–90 °C) среза диаграммы фазовых состояний по результатам анализа дифрактограмм порошков (рис. 2). В системе образуются все три фазы, характерные для железа, кобальта и никеля: объемноцентрированная кубическая (ОЦК), гексагональная плотноупакованная (ГПУ) и гранецентрированная кубическая (ГЦК). Основные отличия от фазовой диаграммы (ФД) [14, 15] заключаются в расширении двухфазных областей ОЦК + ГЦК и ГПУ + ГЦК вплоть до перекрывания их при относительно большом содержании кобальта, а также в исчезновении монофазной ГПУ-области. Эти отличия обусловлены существенной неравновесностью процесса получения, последовательным характером образования фаз и высокой энергонасыщенностью наноструктурированного состояния. Несмотря на неравновесность, фазовый состав полученных порошков не изменяется в течение 2–3 лет.

В пределах монофазного ГЦК поля и прилегающих к нему областей с малым количеством других фаз (см. рис. 2) измерены параметры кристаллической решетки образцов. Установлено, что зависимость их от состава описывается уравнением плоской поверхности

$$a = 3.524 + 0.1178x + 0.02301y \quad (1)$$

где  $x$  и  $y$  – молярные доли железа и кобальта соответственно (рис. 3). Среднее случайное отклонение измеренных параметров от плоскости (значений, рассчитанных по уравнению) составляет 0.02 %. При экстраполяции к вершинам фазового треугольника (по уравнению (1)) значения параметров решетки практически совпадают с табличными данными для известных метастабильных ГЦК-фаз железа и кобальта (3.64 и 3.5447 Å соответственно). Таким образом, полученную зависимость параметров решетки трехкомпонентного ГЦК-раствора от состава можно рассматривать как трехмерный аналог правила Вегарда.

Аналогичный плоскостной характер зависимости параметров ОЦК-решетки от состава образца установлен вблизи “железной” вершины фазового треугольника (см. рис. 2):  $a = 2.8668 - 0.0290x + 0.0024y$ , где  $x$  и  $y$  – молярные доли кобальта и никеля соответственно. Среднее отклонение измеренных параметров от плоскости составляет 0.01 %.

Особенностью свойств полученной НС системы является сохранение плоскостного характера зависимости “параметр решетки – состав” при незначительном углублении в двухфазную область к Fe-вершине и при более значительном в сторону Co. За этими пределами плоскостной характер нарушается (экс-

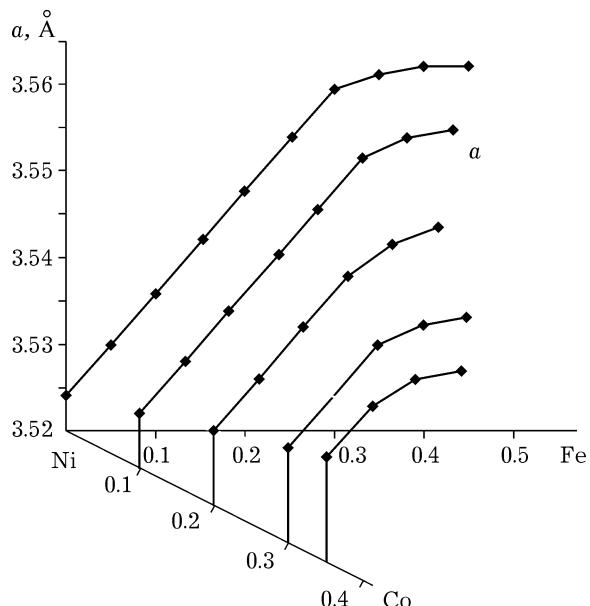


Рис. 3. Зависимость параметра решетки ГЦК-фазы ( $a$ ) от массовой доли железа и кобальта.

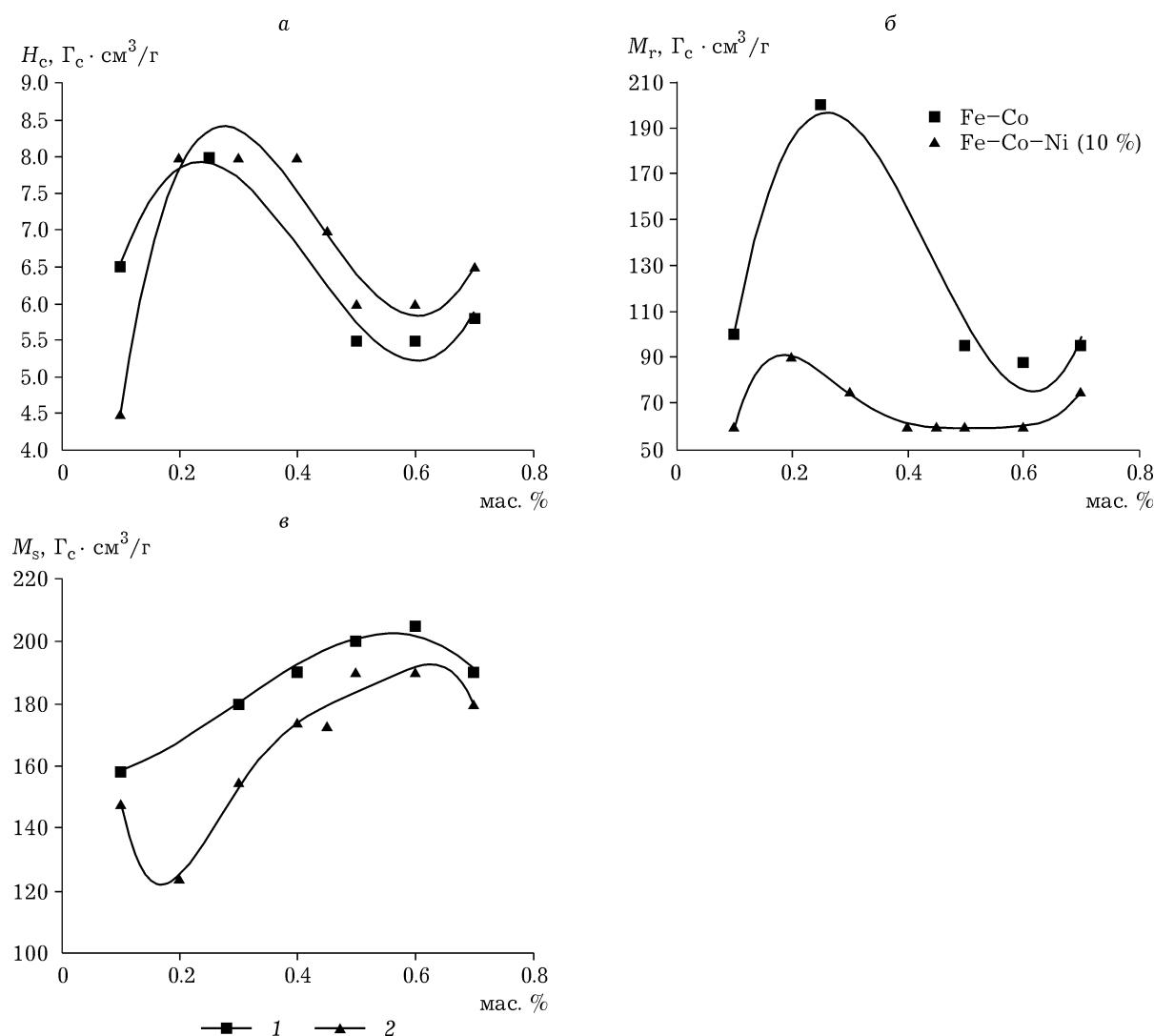


Рис. 4. Зависимость магнитных характеристик НС систем Fe–Co (1) и Fe–Co–Ni (2) от содержания железа:  
а – коэрцитивность  $H_c$ , б – остаточная намагниченность  $M_r$ , в – намагниченность насыщения  $M_s$ .

периментальные значения параметров становятся меньше расчетных) вследствие появления ОЦК-фазы, вмещающей больше железа, нежели фаза ГЦК. Наблюдаемое поведение параметров решетки связано с неравновесностью системы вблизи границ фазовых областей. Очевидно, что в равновесной системе уменьшение параметров должно иметь характер излома и обнаруживаться с момента появления ОЦК-фазы.

Из выполненных измерений магнитных характеристик изучаемой НС системы, вероятно, наибольший интерес представляют результаты, показанные на рис. 4. Они получены на серии образцов с содержанием никеля 10 %,

затрагивающих основные фазовые области, в том числе богатую железом зону ОЦК с максимальными значениями намагниченности насыщения ( $M_s$ ), и интересны с точки зрения сопоставления с аналогичными результатами для НС системы Fe–Co, в частности, для оценки влияния небольших количеств никеля. В случае высокого содержания железа и, соответственно, малых количеств кобальта заметное изменение свойств образцов при замене кобальта никелем вполне предсказуемо. Ождалось, что с увеличением доли кобальта в образце его замена никелем должна в меньшей степени влиять на изменение свойств образца, однако на графике наблюдается обратная картина.

В монофазной области ОЦК, т. е. при высоком содержании железа, наблюдается максимум  $M_s$  (см. рис. 4, в) (согласно теории Слейтера–Полинга [16]), достигающий  $214\text{--}215 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  для НС системы Fe–Co и  $200 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  для Fe–Co–Ni. Во втором случае значение максимума меньше, он также несколько смещен в сторону большего содержания железа, что качественно согласуется с заменой кобальта на никель, которая в этой области в относительном выражении существенна. С уменьшением содержания железа (т. е. с увеличением количества кобальта) влияние замены на никель должно уменьшаться, и графики  $M_s$  должны сближаться, однако в тройной системе наблюдается, наоборот, резкое отклонение вниз, особенно в трехфазной области. При замене 20 % кобальта на никель (углубление в трехфазную область) отклонение еще сильнее. Значения  $M_s$  снова сближаются с переходом к области ГЦК (7–10 % железа), так что зависимость  $M_s$  от содержания Fe в трехфазной области достигает минимума. Коэрцитивность  $H_c$  (см. рис. 4, а) и остаточная намагниченность  $M_r$  (см. рис. 4, б), характеризующие гистерезис кривых намагничивания ОЦК-фаз, слабо зависят от состава и несколько возрастают при увеличении содержания железа, вероятно, в связи с формированием на поверхности нанослоев оксидов.

При переходе в полифазные области величины  $H_c$  и  $M_r$  возрастают и достигают максимума для Fe–Co в двухфазных областях, а для Fe–Co–Ni в двух- и трехфазных. Выяснение причин этих нетривиальных результатов, впервые полученных для НС многокомпонентных систем металлов, требует дополнительного изучения. Можно отметить, что ввиду немонотонности зависимостей  $M_s$ ,  $H_c$  и  $M_r$  от содержания Fe эти параметры не связаны с изменением состава изучаемой системы, в частности, по кобальту, который отличается более высокой анизотропией намагниченности, чем Fe. По-видимому, на магнитные характеристики влияют как размеры нанокристаллитов, так и фазовый состав.

Установить количественно распределение по размерам нанометровых кристаллитов, сложенных в компактные агрегаты, не представляется возможным, однако такую информацию на качественном уровне дает сопостав-

ление данных МУРР и характера температурных зависимостей  $M_s$  (см. рис. 4, в) в различных фазовых областях рассматриваемых НС систем Fe–Co–Ni и Fe–Co. Данные МУРР показывают [17], что на функциях распределения по размерам неоднородностей в НС Fe–Co–Ni и Fe–Co имеются четко выраженные моды ( $5\text{--}20 \text{ нм}$  для Fe–Co–Ni и  $5\text{--}30 \text{ нм}$  для Fe–Co), отнесенные нами к кристаллитам, поскольку именно этим размерам соответствует уширение дифракционных рефлексов. Оцененные из тех же данных МУРР размеры агрегатов в рассматриваемых областях составов ( $40\text{--}80 \text{ нм}$  в Fe–Co–Ni и  $120\text{--}220 \text{ нм}$  в Fe–Co) прямо соответствуют результатам, полученным методом атомно-силовой микроскопии [13, 17]. Размеры кристаллитов в системах Fe–Co и Fe–Ni с переходом от монофазной ОЦК области к двухфазной (ОЦК + ГЦК) по мере уменьшения содержания железа существенно не изменяются. В тройной же системе доля наиболее мелкой (наноразмерной) фракции кристаллитов возрастает, особенно с переходом к трехфазной области.

На основании изложенного наблюдаемое уменьшение величины  $\sigma$  для Fe–Co–Ni при переходе в двухфазную область и усиление эффекта при переходе в трехфазную область (см. рис. 4), по-видимому, преимущественно связано с изменениями размеров кристаллитов – общим уменьшением средних размеров и ростом доли частиц нанометрового размера в суперпарамагнитном состоянии. Данная закономерность является общей для низкоразмерных ферромагнитных индивидуальных металлов группы железа (например, в [18, 19] для частиц с размером  $20\text{--}100 \text{ нм}$ ).

Данных по зависимости параметров кривых намагниченности от размера частиц для Fe–Co–Ni в литературе нет, тем не менее маловероятно связывать наблюдаемое увеличение значений  $H_c$  и  $M_r$  в полифазных областях изучаемых систем с изменением средних размеров кристаллитов. Во-первых, судя по результатам МУРР, в основном их размеры меньше  $25 \text{ нм}$ , т. е. в области, где  $H_c \sim D^6$ , что не соответствует нашим результатам как при переходе Fe–Co–Ni из монофазной в двухфазную, так и при переходе из двух- в трехфазную области. Во-вторых, для Fe–Co значительное возрастание  $H_c$  и  $M_r$  в двухфазной облас-

ти вообще не сопровождается заметным изменением размеров кристаллов. Мы предполагаем, что наблюдаемые эффекты связаны собственно с изменениями фазового состава систем. Подобные эффекты также наблюдались в мононаноразмерных частицах кобальта [2, 18] и, вероятно, проявляются в нашем случае при рассмотрении поликомпонентных систем с полидисперсным распределением нанокристаллитов.

Наибольшие значения  $M_s$  и наименьшие  $H_c$  и  $M_r$ , соответствующие наиболее магнитомягкому состоянию, получены для монофазной ОЦК-области твердого раствора (см. рис. 4). При этом достигнутые величины  $\sigma$  несколько выше, а  $H_c$  и  $M_r$  ниже, чем для тех же систем с близкими размерами нанокристаллитов, но полученных другими методами [7, 20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для составов с 10 % никеля исследована связь магнитных характеристик с фазовым составом и размерами кристаллитов (частиц). Установлено, что наблюдаемые эффекты не связаны лишь с изменением состава системы (соотношения Fe/Co). Основные наблюдаемые особенности: 1) уменьшение намагниченности насыщения  $M_s$  при переходе в двухфазную область и усиление этого эффекта при переходе в трехфазную область, что связано с изменением размеров кристаллитов; 2) возрастание коэрцитивной силы  $H_c$  и остаточной намагниченности  $M_r$  при переходе в полифазные области с достижением максимумов в трехфазной области, обусловленное, по-видимому, изменениями фазового состава.

Кроме того, показано, что для ГЦК и ОЦК твердых растворов зависимости “параметр решетки – состав” описываются уравнением плоской поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00829 мол\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Takai M. Hayashi K., Aoyagi M., Osaka T. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144(7). P. 203–204.
- 2 Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010.
- 3 Kim Y. M., Choi D., Kim S. R., Kim K. H., Kim J., Han S. H., Kim H. J. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. Vol. 226–230(2). P. 1507–1509.
- 4 Osaka T., Takai M., Hayashi K., Ohashi K., Saito M., Yamada K. // Nature. 1998. Vol. 392(23). P. 796–798.
- 5 Tekmen C., Tsunekawa Y., Nakanishi H. // J. Mater. Process Technol. 2010. Vol. 210(3). P. 451–455.
- 6 Гусев А. И. // Усп. физ. наук. 1998. Т. 168 (1). С. 53–83.
- 7 Park J. H., Kweon S. C., Kim S. W. // J. Nanopart. Res. 2012. Vol. 14. P. 729.
- 8 Кущевская Н. Ф., Перекос А. Е., Войнаш В. З. // Нанострукт. материаловедение. 2008. Т. 1. С. 27–32.
- 9 Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Popova A. N. // Mater. Lett. 2012. Vol. 74. P. 173–175.
- 10 Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Popova A. N., Kolmykov R. P., Rostovtsev G. A., Vasiljeva O. V., Zuyuzukina E. N., Ivanov A. V., Prosvirin I. P. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. Vol. 345(1). P. 12024.
- 11 Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Popova A. N., Dodonov V. G., Karpushkina Yu. V., Tolochko B. P., Bogomyakov A. S., Kriventsov V. V. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2013. Vol. 77(2). P. 142–145.
- 12 Pugachev V. M., Zaharov Yu. A., Datiy K. A., Popova A. N., Bogomyakov A. S. // Euras. Chem.-Technol. J. 2015. Vol. 17 (3). P. 193–200.
- 13 Pugachev V. M., Datiy K. A., Dodonov V. M., Zaharov Yu. A., Karpushkina Yu. V. // Bull. of Kemerovo State University. 2013. Vol. 55 (3). P. 77–80.
- 14 Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н. П. Лякишева М.: Машиностроение, 1996–2000.
- 15 [Электронный ресурс]: URL: <http://www.asminternational.org/asmenterprise/apd/BrowseAPD.aspx?d=t&p=Co-Fe-Ni> (дата обращения 15.08.2013)
- 16 Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. NY: Taylor & Francis, 1998.
- 17 Попова А. Н. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных систем Fe–Co и Fe–Ni: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2011.
- 18 Чиченин Н. Г. Магнитные наноструктуры и их применение. М.: Грант Виктория ТК, 2006.
- 19 Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
- 20 Santosh K. P., Bandur D. // Mater. Lett. 2010. Vol. 64. P. 1127–1129.