

7. Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
8. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2007. С. 98—102.
9. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2—4 октября 2007 г.). Минск: Беларус. наука, 2008. С. 148—154.
10. Селевич А. Ф., Ивашкевич Д. О., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 72—79.
11. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171—176.
12. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2005. С. 51—56.
13. Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 1996. Vol. 6. P. 277—280.
14. Selevich A. F., Lyakhov A. S. // The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France, 2008. P. 0—7.
15. Лутвин Б. Н., Маслобоев В. А. Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
16. Averbuch—Pouchot M.—T., Durif A. Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
17. Durif A. Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
18. Bagieu—Beucher M., Tranqui D. // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93. № 5—6. P. 505—508.
19. Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
20. Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 10, С. 2753—2757.
21. Krstanovic J. R. // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 896—897.
22. Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
23. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Khurs K. I., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2003. Vol. 16. P. 27—32.
24. Дорохова Г. И., Карпов О. Г. // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 677—680.
25. Graia M., Driss A., Jouini T. // Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 393—402.

УДК 548.73:(546.72+546.73+546.74)

Ю. А. ЗАХАРОВ, В. М. ПУГАЧЁВ,
В. Г. ДОДОНОВ, А. Н. ПОПОВА

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — КОБАЛЬТ

Наноразмерные (НР) порошки $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, а также многокомпонентные системы на их основе изучаются весьма интенсивно, т. к. относятся к классу наиболее перспективных магнитных материалов. В то же время комплексные исследования синтеза и свойств этих материалов (физико-химические модели процессов при получении, форморазмерные характеристики, морфология частиц, фазовые портреты систем и др.), особенно при получении их химически-

ми методами в условиях близких к равновесным при комнатных температурах практически отсутствуют.

Настоящая работа относится к циклу проводимых нами исследований в этой области и содержит изложение результатов, полученных в развитие опубликованных в работах [1—5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика получения порошков двухкомпонентных наноразмерных металлов (ДНМ), в том числе наноразмерных твердых растворов (НТР), системы железо — кобальт аналогична изложенной в [4]. Перечень изучаемых свойств ДНМ и используемое оборудование подобны приведенным в [1, 2, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия восстановления Fe^{+2} и Co^{+2} в водных растворах их солей до атомарных металлов определяются в первом приближении из диаграммы $E_{\text{Red/Ox}} - \text{pH}_{\text{среды}}$ [6], с необходимым дополнительным учетом влияния температуры и соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых соединений.

На этапах формирования ядер (зародышей) металлов и их роста, при строгом рассмотрении требуется также учитывать влияние размера ядер на $E_{\text{Red/Ox}}$ реакции, что является, однако, сложной задачей, в настоящее время не рассматриваемой.

Согласно [6] процесс восстановления гидразингидратом необходимо проводить в сильнощелочной среде, и при этом принимать меры против загрязнения ДНМ гидроксидами. С этой целью оптимизацию условий получения ДНМ проводили в режиме многофакторных экспериментов, варьируя температуру, pH среды, концентрации и скорости подачи реагентов, величину сверхстехиометрического избытка восстановителя. В результате в качестве условий синтеза наноразмерных систем Fe—Co с наибольшей воспроизводимостью по форме и размерам частиц и минимальными содержаниями гидроксидов и поверхностных (островковых) примесных соединений на основе данных рентгенофазового (РФА), рентгенофлуоресцентного (РФЛА) и деривато-масс-спектрометрического (ДМА) анализов установили следующие параметры: температура 80 °C, pH 12—13; концентрация $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 моль/дм³. Эти условия являются оптимальными, отклонения от них приводят к сложным эффектам, рассматриваемым в настоящее время.

Для области температур ниже 350—400 °C диаграммы состояния системы Fe—Co, тем более — фазовый портрет ДНМ, неизвестны, что потребовало начать работу в этом направлении.

РФА показал, что в области составов, весьма богатых кобальтом (≥ 90 вес. %), система составлена из гексагональной фазы кобальта (термодинамически устойчивой при относительно низких температурах) и фазы, имеющей признаки твердого раствора железа в ГЦК (высокотемпературной) фазе кобальта; в незначительных количествах присутствует также $\text{Co}(\text{OH})_2$ и, возможно, фаза ГЦК-кобальта. Это наблюдение (в части формирования гексагональной фазы Co в обсуждаемой области составов при 80—90 °C) качественно согласуется с экстраполяци-

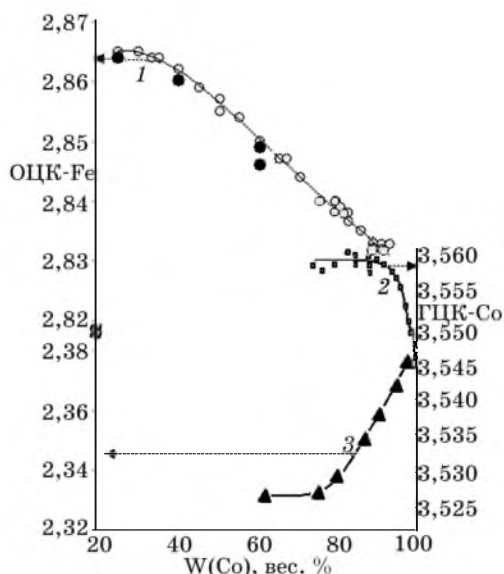


Рис. 1. Зависимости от состава параметров элементарных ячеек:
1 — для НТР Fe—Co (ОЦК); 2 — FeCo (ГЦК);
3 — смешанного гидроксида

ей к этим температурам результатов, приведенных в [7, 8] для области 300—450 °С.

Нагрев указанных образцов до 300 °С практически не изменяет соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов от ГЦК и гексагональной фаз, однако после прогрева при температуре выше 500 °С гексагональная фаза кобальта практически не фиксируется, что также согласуется с [7, 8].

Признаком того, что ГЦК фаза представляет собой твердый раствор железа в кобальте с ограниченной областью гомогенности, является близкая к линейной зависимость параметра решетки от состава (рис. 1) и отсутствие в этой области составов признаков фазы железа. В [2, 4] было показано, что важным фактором формирования твердых растворов ДНМ при их синтезе в реакциях восстановления из

водных растворов в щелочной среде является образование в качестве промежуточных продуктов смешанных монофазных гидроксидов соответствующих металлов переменного состава. Последнее понятно из общих соображений, т. к. последующее восстановление таких систем при температурах вблизи комнатной (т. е. в условиях слабой диффузии) только и может привести к образованию НТР. Образования промежуточных гидроксидов следует ожидать в нашем случае из рассмотрения диаграммы $E_{\text{Red/Ox}} - \text{pH}_{\text{среды}}$ (рис. 1). Действительно, для рассматриваемых систем в области 98—80 вес. % Со, при получении в оптимальных условиях, они наблюдаются в следовых количествах и более отчетливо — в условиях неполного восстановления; при этом на рентгенограммах проявляются не отдельные фазы гидроксидов двухвалентных металлов бруситового типа, а присутствуют слабые линии похожей на этот тип фазы со смещением в область больших углов, т. е. оно имеет аномальный характер.

Было показано, что смешанные гидроксиды $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ склонны к окислению с образованием фазы типа $x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Co}(\text{OH})_2$.

В области составов с 80—90 вес. % Со система также двухфазна; наряду с ГЦК фазой «предельного» состава (91 % Со) (с независимым от состава в области 9—20 вес. % Fe параметром решетки — рис. 1) формируется ОЦК фаза, представляющая собой твердый раствор кобальта в ОЦК решетке α -Fe. В пользу последнего говорит выполнение правила Вегарда для системы Fe—Co (ОЦК) в широкой области соотношений Fe/Co (90—35 вес. % Со). При изменении состава (соотношения компонент) интенсивности дифракционных рефлексов закономерно изменяются и при 22 вес. % Fe система становится монофазной, со-

державшей лишь раствор Fe—Co (ОЦК). Прогрев двухфазных составов в атмосфере гелия приводит к уменьшению интенсивности линий Fe—Co (ОЦК) фазы; эффект возрастает с увеличением температуры прогрева.

При 700 °С составы с 88 вес. % и 90 вес. % Co содержат лишь одну фазу Fe—Co (ГЦК) с параметром решетки, соответствующим «предельному» составу (91 % Co) ГЦК, а состав с 85 вес. % Co — также и следовые количества ОЦК фазы.

В области 22—60 вес. % Fe полученные в оптимальных условиях составы однофазны и представляют собой практически свободный от гидроксидов твердый раствор кобальта в ОЦК решетке железа с нижней границей растворимости кобальта вблизи 38 вес. % (рис. 1). При содержании Fe $\geq$ 65 вес. % формируется примесная фаза FeCoOОН, количество которой возрастает пропорционально увеличению содержания железа; параллельно этому наблюдается уменьшение интенсивности основного рефлекса от фазы Fe—Co (ОЦК).

Прогрев составов до 250—350 °С приводит к термораспаду FeCoOОН (что соответствует результатам ДМА) с образованием, вероятнее всего, шпинели $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

На основании полученного массива результатов был составлен фазовый портрет наноразмерной системы Fe—Co, который следует рассматривать, однако, лишь в качестве первого приближения, требующего уточнений (рис. 2).

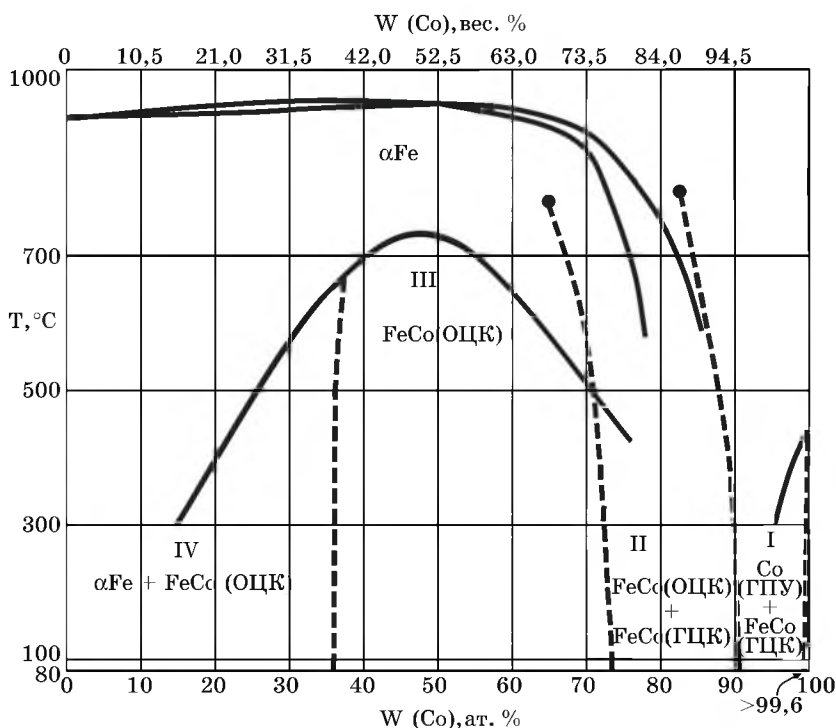


Рис. 2. Фазовый портрет ДНМ Fe—Co в низкотемпературной области (—) и фрагмент диаграммы состояния системы Fe—Co согласно [7, 8] (—)

Наиболее четко установленной является фазовая область III — система монофазна, по данным РФА, ДМА и РФЛА (в области содержания $\text{Co} \geq 40$ вес. %) практически не содержит примеси гидроксидов (за исключением поверхностных наноостровковых образований — см. ниже), соотношения Fe/Co согласно РФЛА соответствуют относительным содержаниям компонент при синтезе и не изменяются при травлении составов в разбавленной HCl . Эти результаты в совокупности с выполнением правила Вегарда и показанной неизменностью параметра решетки при прогреве в атмосфере гелия до 600°C (рис. 1) являются доказательствами формирования в данной области составов равновесного твердого раствора.

Комплекс результатов электронной микроскопии, малоуглового рассеяния (МУР), анализ уширения рентгенодифракционных линий в сочетании с результатами РФЛА, измерений удельной поверхности и пористости образцов $\text{Fe}-\text{Co}$ разного состава до и после различного вида их обработок позволил в развитие ранее сделанных выводов [2] получить информацию о размерах, форме и морфологии частиц ДНМ системы $\text{Fe}-\text{Co}$.

1. В диапазоне составов, охватывающих фазовые области II, III и IV, ДНМ сформированы в основном из агломератов, состоящих из частиц значительно меньших размеров (за пределами уверенного разрешения микроскопа JEOL JSM 6390); агломераты блокируются в свою очередь в достаточно крупные, видимо, рыхлые глобулы. При увеличении в ДНМ содержания кобальта агломераты постепенно изменяют свою форму от фракталоподобных (в системах, богатых железом) до сфероподобных (в системах, насыщенных кобальтом). Типичные микрофотографии приведены на рис. 3.

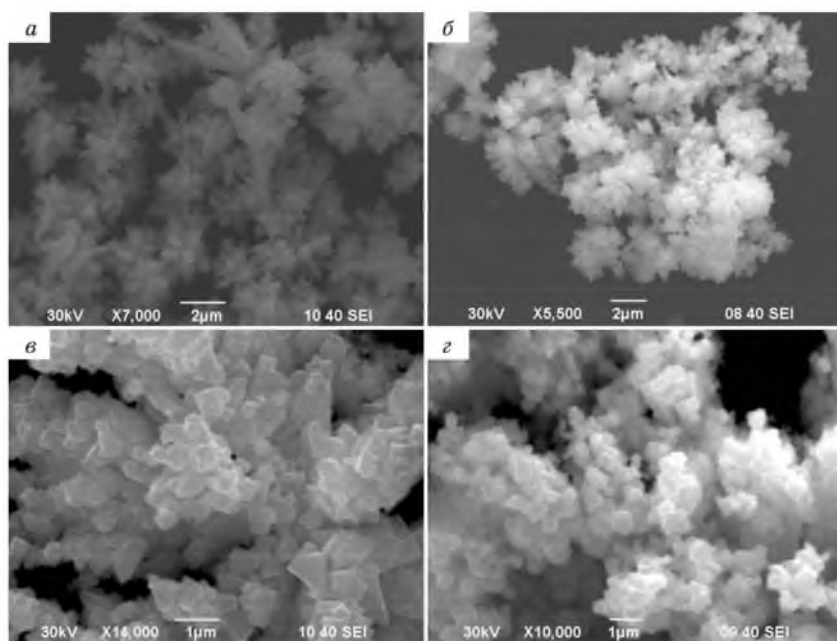


Рис. 3. Типичные размеры и формы агломератов I и II уровней для составов:
 а — $\text{Fe}/\text{Co} = 10/90$; б — $\text{Fe}/\text{Co} = 35/65$; в — $\text{Fe}/\text{Co} = 60/40$;
 з — $\text{Fe}/\text{Co} = 70/30$

2. Оценки распределения частиц по размерам, проведенные для области 5—20 нм методом МУР, а для частиц размерами более 50 нм — сопоставлением результатов электронной микроскопии и МУР (типичные результаты приведены на рис. 4), показали, что в соответствии с п. 1 типичным для всех рассмотренных составов является тримодальное распределение частиц по размерам: фракция 5—15 нм, агломераты (I уровня) с широким распределением и максимумами в области 150—250 нм (в зависимости от химического состава частиц) и крупные агломераты (II уровня) микронных размеров. При этом размеры частиц собственно нанометровой фракции у ДНМ Fe—Ni [4, 5] и Fe—Co практически совпадают, а агломераты I уровня для системы Fe—Co несколько более крупные. В области 700 °С, судя по результатам МУР, реализуется спекание частиц — фракция 5—15 нм постепенно исчезает, а агломераты I уровня укрупняются (рис. 4).

3. Морфология частиц в области составов с 30—90 вес. % Co описывается в рамках следующей модели, являющейся общей для ДНМ в триаде Fe—Co—Ni и для индивидуальных наноразмерных Co и Ni [2], получаемых в оптимальных условиях методом восстановления гидразингидратом соответствующих хлоридов в щелочной среде.

Фракция 5—15 нм, составленная из нанокристаллитов (НК), определяет уширение дифракционных линий. Область размеров НК, установленная из уширения и по результатам МУР, совпадает. На размеры НК практически не влияют условия синтеза ДНМ, они не диспергируются при ультразвуковой об-

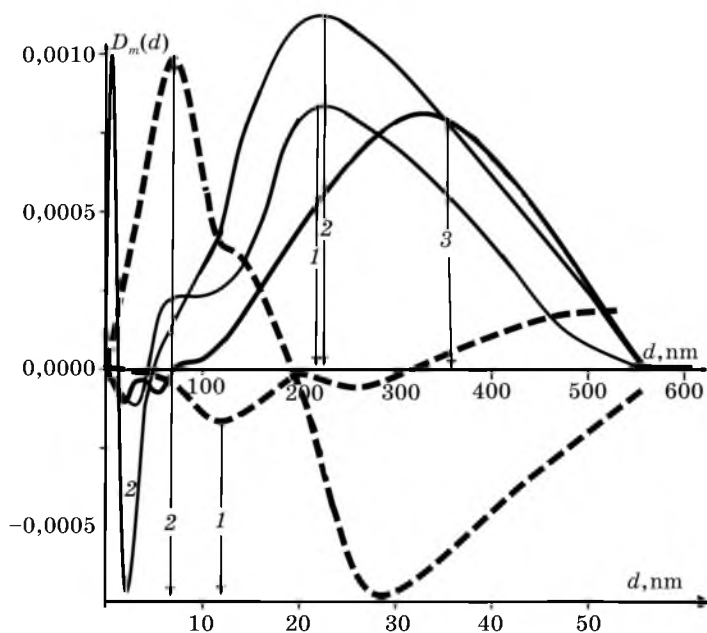


Рис. 4. Массовые функции распределения частиц по размерам для системы Fe/Co = 10/90 до прогрева (1) и после прогрева при 300 °С (2) и при 700 °С (3)

работке или при облучении мощными импульсами ускоренных электронов с энергией 100—200 кэВ и токами в импульсе до 3 кА/см².

НК блокируются в агломераты I уровня, форма и размеры которых зависят от состава и условий получения ДНМ. Эти агломераты весьма компактны, что следует из измерений микропористости, и устойчивы — не разрушаются при прессовании и ультразвуковой обработке.

Агломераты I уровня блокируются, в свою очередь, в крупные рыхлые ассоциаты произвольной формы, которые легко разрушаются при ультразвуковой обработке водных суспензий до слагающих их агломератов I уровня.

Обращает на себя внимание наблюдаемый наиболее отчетливо для составов фазовых областей II и IV эффект «завала» в отрицательные значения функций распределения по размерам НК, который усиливается после прогрева образцов в области 300 °С в инертной атмосфере (рис. 4).

Согласно теории МУР [9], такой эффект связан вероятнее всего с наличием на поверхности рассеивающих частиц фазы с промежуточным (между плотностью частицы и среды) значением рассеивающей плотности.

Результаты РФА и ДМА (рис. 5) свидетельствуют, что в составах, отвечающих фазовым областям II и IV, имеется в незначительных количествах примесь гидроксидов, которые при температуре ≥ 200 °С превращаются для составов фазовой области II в Co_3O_4 , а для области IV в $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Этому соответствуют и данные РФЛА, показавшие возрастание кислорода в составах, отвечающих областям II и особенно IV относительно составов фазовой области III. С учетом развитости поверхности ДНМ (по результатам измерений методом БЭТ $S_{\text{уд.}} = 11\text{—}16$ м²/г для образцов с разным составом) состояние поверхности и характер термостимулируемых поверхностных превращений были специально рассмотрены методом ДМА.

Дериватограммы с одновременным масс-спектрометрическим анализом выделяющихся при линейном нагревании образцов газообразных продуктов были получены для всей рассматриваемой области составов (Fe/Co от 9/1 до 1/9) с шагом изменения в 10 вес. %. Типичные результаты для всех выделенных фазовых областей представлены на рис. 5.

Выделяются в качестве типичных три температурные области протекания поверхностных реакций, сопровождающихся изменениями веса образцов и выделением газообразных продуктов.

При 100—120 °С имеет место десорбция H_2O , O_2 и CO_2 со слабым эндотермическим эффектом, причем поверхность ДНМ захватывает в основном воду и лишь в следовых количествах O_2 и CO_2 (см. отношения ионных токов, соответствующих m/e 18, 32 и 44). Сорбционная способность составов из фазовых областей III и IV относительно меньше, чем для областей I и II. Исходя из относительно низких температур десорбции, практической независимости их от составов образцов, и на основе оценок — с учетом величин удельных поверхностей, потери веса при десорбции и пренебрегая сорбцией O_2 и CO_2 , можно сделать обоснованное предположение, что характер адсорбции — физический, близкий к монослойному. Наблюдаемые в режиме ДМА в области 190—210 °С (для составов, отвечающих фазовым областям I и II) и при 240—250 °С (для составов из областей III и IV) эндотермические превращения естественно отнести к термораспаду гидроксидов. Действительно, газообразным продуктом являет-

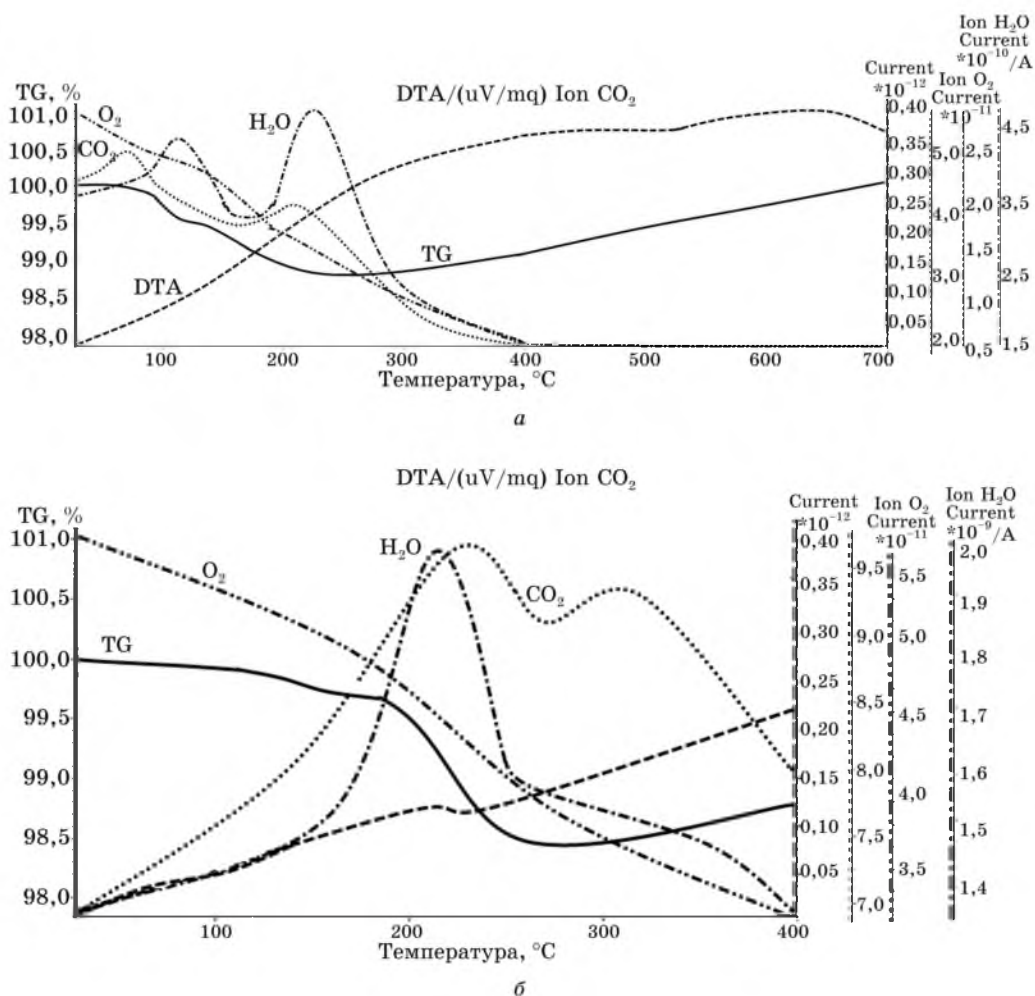


Рис. 5. Деривато-масс-спектрограммы составов Fe/Co = 10/90 (а), Fe/Co = 70/30 (б)

ся практически лишь вода, а температурные области превращений близки к установленным РФА для разложения гидроксидов в изотермическом режиме.

В качественном согласии с результатами РФА и РФЛА находится вытекающий из ДМА вывод о больших, чем в твердом растворе Fe—Co (ОЦК) содержаниях гидроксидов в составах, отвечающих фазовым областям I, II и особенно IV. При этом интенсивность процессов (величины потери веса образцов, тока ионов при масс-спектрометрии продуктов, эндотермических эффектов), достаточно резко изменяется при варьировании соотношения Fe/Co, именно вблизи границ фазовых областей II и III, а также — особенно выражено — III и IV (рис. 2), подтверждая реальность построенного фазового портрета.

При температурах выше 280 °C (характерных для каждой фазовой области) наблюдается слабое окисление ДНМ в обедненной по кислороду среде, протекающее также специфично для каждой группы составов.

Твердый раствор Fe—Co (ОЦК) весьма коррозионно устойчив во всем диапазоне составов, отвечающих фазовой области III; скорости и глубины окисления в условиях эксперимента заметно меньше, чем в случае составов, отвечающих двухфазным областям I, II и отчасти IV. При термостатировании ниже 300 °С образцы практически не окисляются. При переходе из области твердого раствора в двухфазную область IV наряду со значительным увеличением количества гидроксидов резко возрастают скорость и глубина коррозии составов, однако, при дальнейшем увеличении соотношения Fe/Co (содержание кобальта ≤ 30 вес. %) наряду с ростом содержания гидроксидов наблюдается резкое снижение скорости окисления. Составы в среде, обедненной по кислороду, устойчивы к коррозии при термостатировании до ≈ 400 °С. Изложенные результаты, с учетом данных МУР (рис. 4), позволяют предположить, что причиной пассивации высоконасыщенных железом ДНМ Fe—Co является образование при термораспаде поверхностного сложного гидроксидного слоя Fe_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) достаточной толщины, покрывающего всю поверхность частиц ДНМ. Высокая компактность и «нулевая» микропористость агломератов I уровня (см. выше) позволяют считать, что имеет место пассивация именно этих частиц; сфероподобная форма их для рассматриваемых составов (рис. 3, г) облегчает поверхностную защиту от окисления, а оцененная приблизительно из данных МУР толщина оксидного слоя составляет ~ 8 нм.

Для оценки перспектив применения наноразмерных систем Fe—Co, в том числе для получения коррозионно-устойчивых наноразмерных составов, требуется дальнейшее более полное изучение особенностей ДНМ Fe—Co.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 79—83.
2. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6 (1). С. 249—254.
3. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М. и др. // Сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. I Междунар. форум по нанотехнологиям «Роснано 2008». М. 2008. Т. 1. С. 759—761.
4. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н. // Перспективные материалы. 2010. № 3.
5. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М. и др. // Сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. II Междунар. форум по нанотехнологиям «Роснано 2009». М. 2009. Т. 1. С. 759—761.
6. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск: Изд-во «Университетское», 1987. 270 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояний двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985.
9. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.