

# Строение и магнитные свойства железосодержащего композита, полученного на основе ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда

В. Г. Курявый, И. А. Ткаченко, Л. Н. Игнатьева,  
Г. А. Зверев, В. М. Бузник

---

Получен магнитотвердый материал с высокой коэрцитивной силой (640 Э) — композит политетрафторэтилена (ПТФЭ),  $\text{FeF}_3$ , оксофтор комплексов железа и фторированной сажи, содержащий систему отличных по размеру и фазовому составу наночастиц, с различной температурой блокировки. Магнитные частицы, содержащиеся в образце, состоят из ферромагнитного (ФМ) ядра и антиферромагнитной (АФМ) или ферримагнитно (Фим) оболочки. После прогрева при 1127 К материал представляет собой гематит с температурой фазового перехода Морины около 240 К.

**Ключевые слова:** композит, ПТФЭ, соединения железа, магнитотвердый материал, импульсный высоковольтный разряд, деструкция ПТФЭ, магнитные свойства.

---

It was obtained magnetically hard material with high coercive force (640 Oe), being composite polytetrafluorethylene (PTFE),  $\text{FeF}_3$ , iron oksofтор complexes, fluorinated soot containing system various on the size and phase structure nanoparticles, with various temperature of blocking. The magnetic particles containing in the sample consist of a ferromagnetic kernel and anti-ferrimagnetic covers. After warming up at 1127 K the material represents hematite with temperature of phase transition of Morina nearby 240 K.

**Key words:** composite, PTFE, iron compound, magnetically hard material, pulsed high-voltage discharge, destruction PTFE, magnetic properties.

---

## Введение

Материалы, содержащие магнитные наночастицы интересны тем, что могут проявлять ряд специфических свойств: суперпарамагнетизм; туннелирование магнитного момента; гигантское магнитосопротивление; аномально большой магнитокалориметрический эффект, способность к магнитоуправляемой абсорбции и др. [1 – 3]. Ранее, нами был разработан способ получения нанокompозитов различного состава путем совместной деструкции ПТФЭ и материала электродов в плазме импульсного высоковольтного разряда [4]. Наночастицы композитов включают химические элементы, которые присутствуют в электродах [5, 6], поэтому при использовании электродов, содержащих магнитные элементы, можно ожидать на-

личие аналогичных свойств у полученных нанокompозитов [6]. В [5] было показано, что при использовании электродов, в состав которых входит железо в плазме высоковольтного импульсного разряда, происходит их одновременное разрушение с ПТФЭ. В результате образуется композит из ПТФЭ,  $\text{FeF}_3$ , оксофтор комплексов железа и фторированной сажи. Наличие железа в образовавшемся композите делает актуальным исследование его магнитных свойств.

Цель настоящей работы — исследование магнитных свойств композита созданного при совместной деструкции ПТФЭ и электрода состава: Fe (82,73 масс.%) и С (17,27 масс.%) в плазме импульсного высоковольтного разряда; изучение намагниченности нанокompозита и её изменения после прокаливания образца при 1073 К.

### Способ получения образца и методика экспериментальных исследований

Образцы готовили по методу, описанному в [4]. К электродам, разведённым на расстояние  $5 \pm 3$  мм, на воздухе, подводили импульсное напряжение амплитудой 9 кВ с частотой следования импульсов 2000 Гц и длительностью импульсов на полувысоте — 100 мкс. Между электродами возникал плазменный шнур. В область плазмы помещали фторопласт. После этого происходило активное разрушение фторопласта и материала электродов. Продукты разрушения выходили из реакционной области в виде дыма и собирались на кварцевой подложке.

Морфологию образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Локальный элементный состав образцов проводили методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометре Thermo Scientific, установленном в виде приставки на микроскопе S5500.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE по методу Брегг-Брентано без вращения образца, в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении, с использованием для интерпретации программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Магнитные характеристики образцов измеряли с помощью СКВИД-магнетометра MPMS-XL-5 фирмы “Quantum Design”. Температурные зависимости намагниченности получали в области температур 2 – 350 К, как с первоначально приложенным внешним магнитным полем, так и с помощью методик предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC — zero field cooling) и не нулевом магнитном поле (FC — field cooling).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученный продукт представляет собой порошок светло коричневого цвета. Морфология и состав порошка изучены нами в работе [6]. В состав образца входят нанокристаллиты, наносферолиты, нанопибриллы и нанодисперсная составляющая покрывающая, во многих случаях, эти объекты слоем толщиной до 10 нм. По данным локального энергодисперсионного анализа в состав нанокристаллитов и наносферолитов входит железо [6], элемент, обладающий магнитным моментом. Нанокристаллиты и наносферолиты имеют размеры 20 – 300 нм и, в свою очередь, составлены из частиц с размерами 2 – 5 нм — рис. 1а–д.

Содержание железа, по данным ЭДС в разных нанокристаллитах и сферолитах различается мало — менее 6 ат.%. Помимо этого в состав частиц входят, в ат. %: F — 45,38 – 76,63, C — 15,52 – 23,82, O — 3,51 – 5,78.

По данным СПЭМ во многих кристаллитах и сферолитах наблюдаются разряженные россыпи вкраплений, размерами 2 – 5 нм, не просвечивающихся электронным лучом (тёмные частицы на СПЭМ изображении) (рис. 1з, е). Поскольку соединения железа сильнее поглощают электроны, чем остальная часть объектов, содержащая C, F и O, было предположено, что вкрапления — частицы соединений железа. Согласно данным РФА частицы содержат кристаллические фазы  $\text{FeF}_3$  и  $\text{FeOF}$  [6]. В ИК-спектрах образца есть полоса в области сигналов соответствующих оксидам железа (колебания Fe-O) [6], но в РФА спектрах набора линий отвечающих кристаллическим формам оксида железа нет, возможно, оксиды железа в веществе присутствуют, но они рентгеноаморфны.

Температурные зависимости намагниченности, полученные с помощью ZFC, FC методик, показаны на рис. 2. Вид этих кривых характерен для материалов проявляющих суперпарамагнитные свойства [1, 3], за исключением того, что после пересечения кривых, при температуре 270 К, они снова расходятся и ZFC-кривая проходит выше FC-кривой. Затем, при температуре 330 К, эти кривые снова совпадают. Такое поведение ZFC-кривой, можно, объяснить некоторой, изначально присутствовавшей, остаточной намагниченностью образца. Полученный вид температурных зависимостей, а так же выше приведенное соотношение относительно разного хода кривых, в области температур 270 – 330 К, позволяет утверждать, что температура необратимости  $T_n$  располагается не ниже 270 К. Температура необратимости — температура начала блокировки магнитного момента у частиц образца имеющих больший размер. За  $T_n$  обычно принимают точку пересечения кривых FC и ZFC, после которой, при более высоких температурах, они совпадают.

Другой характерной точкой на ZFC-кривой является температура  $T_{\text{max}}$ , которую определяют по максимуму на кривой, в рассматриваемом случае  $T_{\text{max}} = 55 \pm 5$  К. Температуру  $T_{\text{max}}$  часто отождествляют со средней температурой блокировки [1], при которой большая часть магнитных частиц, имеющих различный размер, переходит в состояние с блокировкой магнитного момента. Размытие области максимума на рис. 2 указывает на значительный разброс частиц по размерам. Таким образом, исходя из данных магнитных измерений, а так же из РФА-, ИК-, СЭМ-данных можно сделать вывод, что исследованный композитный материал содержит магнито-

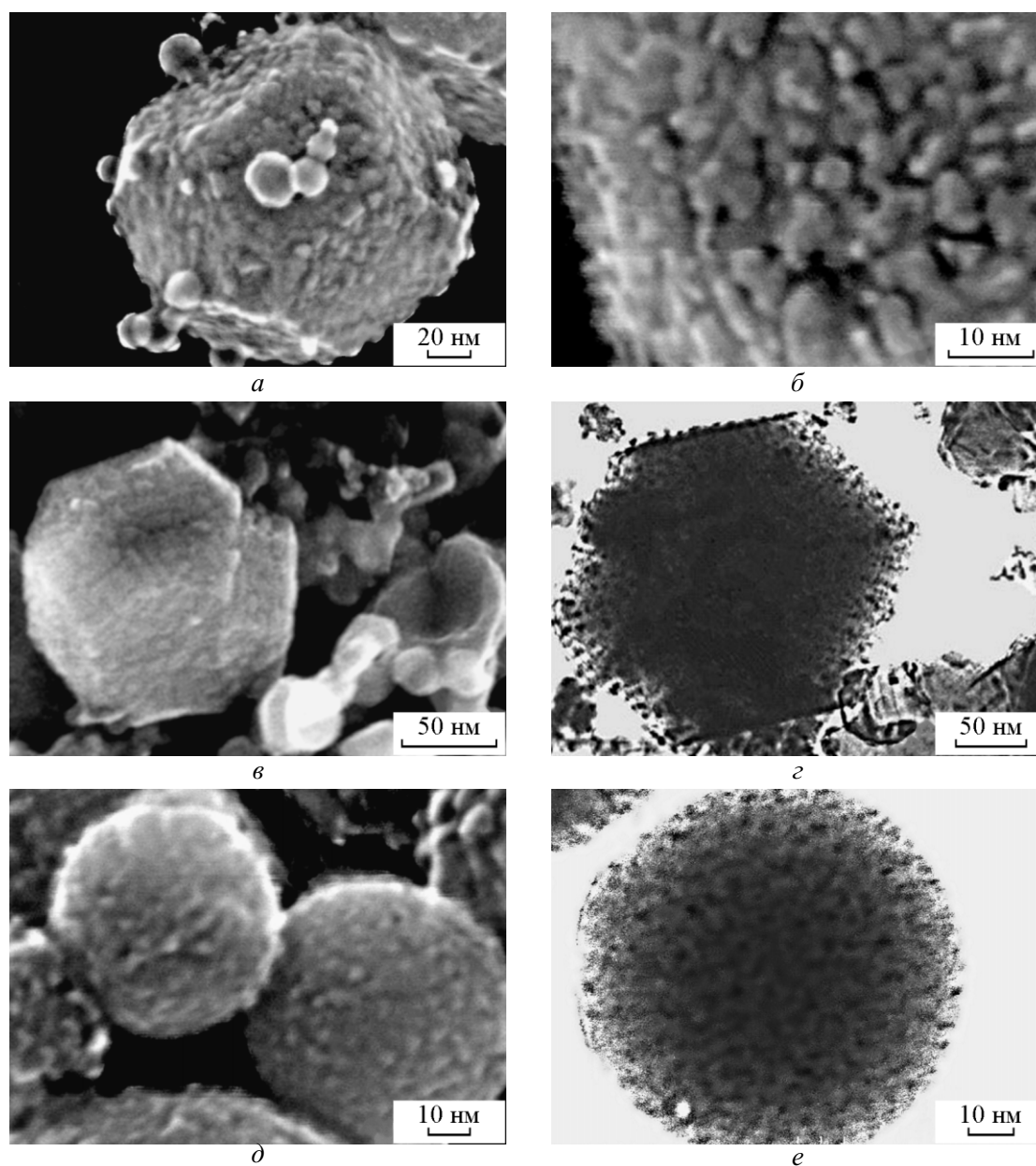


Рис. 1. СЭМ: *а, д* — частиц образца, *б* — поверхности кристаллита, *в* — надколотого кристаллита; СПЭМ: *г* — кристаллита, *е* — сферолита.

активные частицы отличные по размерам и различным составом.

На рис. 3 представлены зависимости намагниченности образца от величины магнитного поля, полученные при температурах 2 и 300 К. Кривые перемангничивания не достигают насыщения даже в высоких полях (60 кЭ). Следует отметить смещение низкотемпературной петли гистерезиса по оси  $H$  в область отрицательных полей (рис. 3*а*). Присутствие такого смещения указывает на наличие в изучаемом

материале обменного взаимодействия типа ФМ – АФМ/ФиМ [7]. Что позволяет сделать предположение о строении магнитоактивных частиц содержащихся в исследованном композите: частица состоит из ФМ ядра и АФМ или ФиМ оболочки. Это предположение косвенно подтверждается данными РФА и ИК-спектроскопии о наличии в образце различных соединений железа.

Полученные данные показывают, что уже при комнатной температуре значение коэрцитивной силы

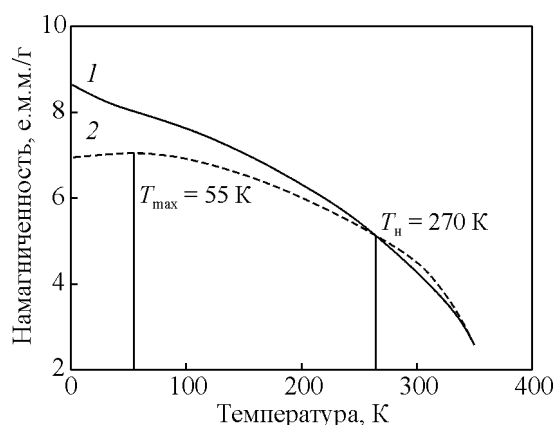


Рис. 2. FC (1) и ZFC (2) зависимости намагниченности образца от температуры.

достаточно велико (640 Э) (рис. 3б), что позволяет отнести материал к магнитотвердым. Понижение температуры до 2 К приводит к увеличению коэрцитивной силы приблизительно в три раза ( $\approx 2200$  Э) (рис. 3а). Наличие большой коэрцитивной силы, при комнатной температуре, может свидетельствовать как

о существовании суперпарамагнитных частиц, с температурой блокировки выше 300 К, так и о наличии, в изучаемом материале, достаточно крупных однодоменных частиц, обладающих, как известно, более высокими, по сравнению, с многодоменными частицами значениями коэрцитивной силы [1]. Значительное увеличение коэрцитивной силы, с понижением температуры можно объяснить переходом суперпарамагнитных частиц в блокированное состояние.

Исследованы строение и магнитные свойства материала после его прокаливания на воздухе при температуре 1127 К в течение 1 ч. После отжига наночастицы порошка приобретают оплывшие формы (рис. 4), обладают сложным строением поверхности.

Данные РФА указывают на наличие в композите гематита (рис. 5). Согласно данным локальной ЭДС в наночастицах содержится около 25 масс.% углерода (например, для одной из частиц, Fe —  $42,7 \pm 1,7\%$ , O —  $32,7 \pm 1,5\%$ , C —  $24,6 \pm 2,2\%$ ).

На рис. 6 приведена температурная зависимость намагниченности, полученная в постоянном маг-

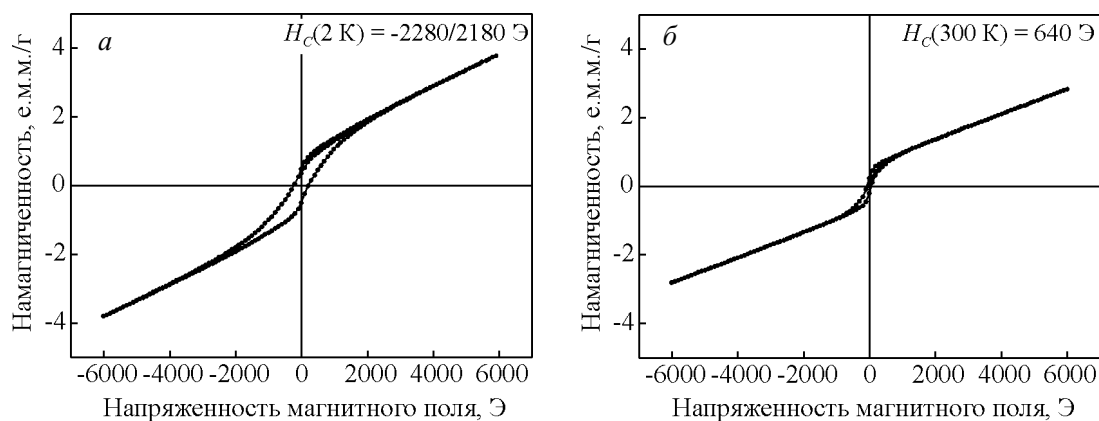


Рис. 3. Кривые перемagnetизации образца, записанные при температурах: а — 2 К, б — 300 К.

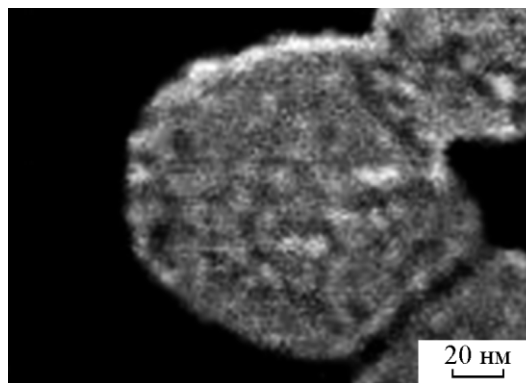
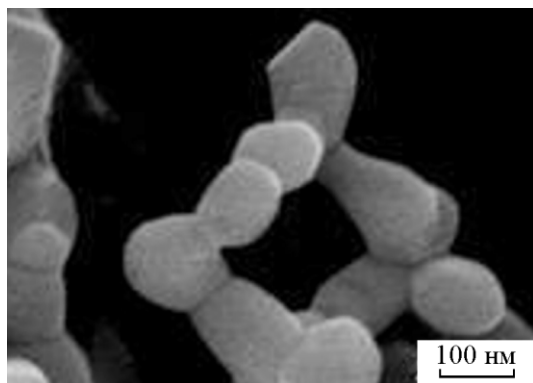


Рис. 4. СЭМ частиц образца прокалённого при 1127 К.

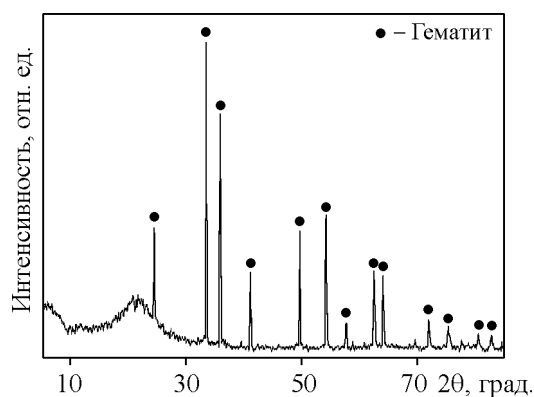


Рис. 5. Спектр РФА прокалённого при 1127 К порошка и его расшифровка.

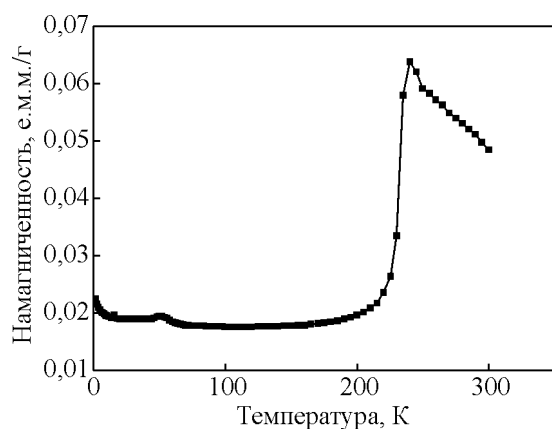


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности прокалённого при 1127 К образца, во внешнем поле 500 Э.

нитном поле 500 Э. Видно, что в исследованном композитном материале в области 240 К происходит фазовый переход. Вид температурной кривой и температура фазового перехода позволяет отнести его к переходу Морина, характерному для гематита [8]. Небольшую остаточную намагниченность, оставшуюся после фазового перехода, а также некоторое уменьшение температуры Морина можно связать с наличием магнитных примесей в образце не относящихся к гематиту.

На рис. 7а, б представлены полевые зависимости намагниченности, полученные при 2 и 300 К. При комнатной температуре значение коэрцитивной силы равно 1600 Э. При 2 К значение  $H_c = -335/103$  Э. Наблюдаемый при низкой температуре сдвиг петли гистерезиса по оси Н в сторону отрицательных полей (вставка на рис. 7а) свидетельствует о анизотропии исследованного образца, вызванной обменным взаимодействием типа ФМ – АФМ/ФиМ. Можно предположить, что это взаимодействие, обусловлено

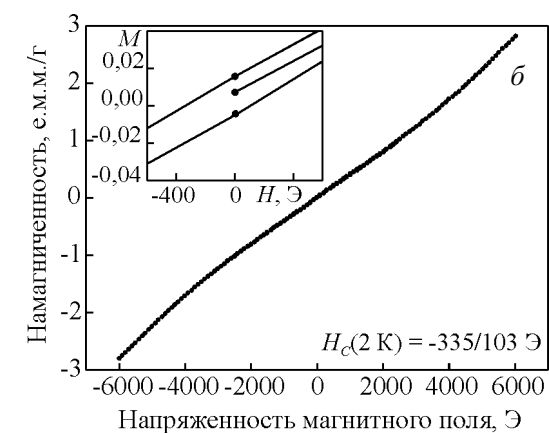
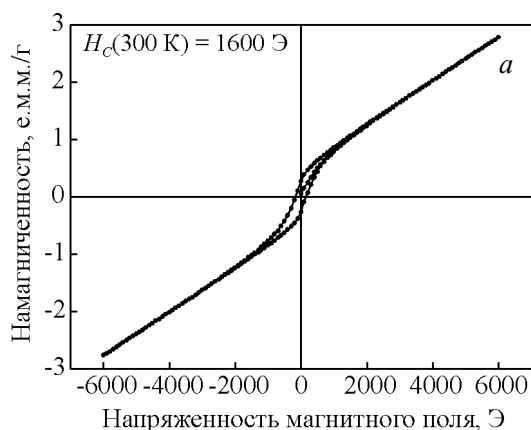


Рис. 7. Кривые перемагничивания прокалённого при 1127 К образца, записанные при температурах: а – 300 К, б – 2 К.

наличием не полностью отоженных частиц в материале.

## Выводы

Новым методом совместной деструкции ПТФЭ и электродов состоящих из Fe (82,73 масс.%) и С (17,27 масс.%) получен магнитотвердый материал с высокой коэрцитивной силой. Исследованный композит содержит систему отличных по размеру и фазовому составу наночастиц, с различной температурой блокировки. Полученные данные позволяют предположить, что магнитные частицы, содержащиеся в образце, состоят из ФМ ядра и АФМ/ФиМ оболочки. После прогрева при 1127 К материал представляет собой гематит с температурой фазового перехода Морина около 240 К. Наличие обменного взаимодействия типа ФМ – АФМ/ФиМ свидетельствует о том, что не все наноразмерные частицы после отжига трансформируются полностью в гематит.

## Литература

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства. Успехи химии 2005, т. 74, вып. 6, с. 539 – 574.
2. Yanovsky Yu.G., Komissarova L.Kh., Danilin A.N., Zaraysky E.I. Comparative investigations of structure and absorptive capacity of nano- and Microsized magnetized particles for their application in medicine and biology. Solid State Phenomena, 2009, v. 152 – 153: Magnetism and Magnetic Materials, p. 403 – 406.
3. Губин С. П., Кособудский И. Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах. Успехи химии 1983, т. L II, вып. 8, с. 1350 – 1363.
4. Курявый В.Г., Бузник В.М. Способ получения нанодисперсного фторорганического материала. Патент РФ № 2341536.
5. Курявый В.Г., Игнатьева Л.Н., Устинов А.В., Кайдалова Т.А., Зверев Г. А., Бузник В. М. Нанообъекты полученные при деструкции политетрафторэтилена в плазме электрического разряда между стальными электродами. Материаловедение, 2011, № 3, с. 46 – 52.
6. Курявый В.Г., Игнатьева Л.Н., Устинов А.Ю., Кайдалова Т.А., Ткаченко И.А., Зверев Г.А., Бузник В.М. Фторполимерные нанообъекты, полученные в плазме высоковольтного разряда. Перспективные материалы, 2011, № 2, с. 76 – 84.
7. Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Kenji Kawaguchi, Hongqiang Wang, Yukiko Katou, Naoto Koshizaki Controlling exchange bias in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  composite particles prepared by pulsed laser irradiation Nanoscale Research Letters, 2011, v. 6, p. 226 – 300.
8. Morin F.J. Magnetic susceptibility of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-FeO}_3$  with added titanium. Phys. Rev. Lett., 1950, v. 78, p. 819 – 824.

Статья поступила в редакцию 30.08.2012 г.

**Курявый Валерий Георгиевич** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), старший научный сотрудник, кандидат химических наук. Специалист в области физических методов исследования. E-mail: kvg@ich.dvo.ru.

**Ткаченко Иван Анатольевич** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), научный сотрудник, кандидат химических наук, специалист в области химической радиоспектроскопии. E-mail: chemi @ich.dvo.ru.

**Игнатьева Людмила Николаевна** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), доктор химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области фторполимерных материалов, физико-химических методов исследования. E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru.

**Зверев Григорий Александрович** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), аспирант. E-mail: ubronatin@mail.ru.

**Бузник Вячеслав Михайлович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик РАН, главный ведущий сотрудник. Ведущий специалист в области полимерных материалов, физических методов исследования. E-mail: bouznik@ngs.ru.