

Наноразмерные порошки системы железо – никель

Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов, А. Н. Попова

Впервые методами широко- и малоугловой рентгеновской дифракции, элементного анализа, электронной микроскопии, деривато-массспектрометрии, измерения магнитных свойств изучены особенности синтеза и свойства наноразмерных порошков системы Fe – Ni, полученных восстановлением водных растворов хлоридов при 80 – 90°C. Установлены макростадии процесса синтеза в щелочной среде, рассмотрены структурные характеристики и предложен формульный состав промежуточного продукта, особенности которого по мнению авторов являются условием формирования одного из конечных продуктов восстановления — твёрдого раствора железа в никеле. Доказано образование последнего, определены области гомогенности при 80 – 400°C. В целом для наноразмерной системы Fe – Ni построен в первом приближении фазовый портрет. Установлены формы, распределения по размерам и морфология частиц. Определён химический состав поверхности, изучен характер термостимулируемых поверхностных превращений. Рассмотрены особенности морфологии и физико-химических свойств наносистемы Fe – Ni. Показано, что наноразмерные порошки системы Fe – Ni в широких диапазонах температур и составов являются исключительно магнитомягкими материалами с высоким уровнем намагниченности насыщения в относительно слабых полях.

Ключевые слова: наноразмерные металлы, система железо – никель, твердые растворы, морфология, магнитные свойства.

The features of synthesis and the properties of Fe-Ni system nanosize powders obtained by reduction of Fe and Ni chlorides water solutions at 80 – 90°C (i.e. at the conditions close to normal) are for the first time investigated by the methods of wide- and small-angle X-ray diffraction, element analysis, electronic microscopy, derivate-mass-spectrometry and magnetic properties measurements. The macrostages of the synthesis in alkaline medium are established, the structural characteristics of the intermediate product are considered, the formula of the intermediate product compound is suggested. The features of the intermediate product are in authors opinion a condition of the formation of one of the final product of reducing — the solid solution of iron in nickel. The formation of the latter is proved, the areas of homogeneity at 80 – 400°C are determined. The schematic phase diagram for nanosize Fe – Ni system as a whole is built in first approach. The shapes, size distributions and morphology of particles are established. The chemical compounds of a surface is determined, the character of thermo-induced surface transformations is studied. The features of morphology and physico-chemical properties of Fe – Ni nanosystem detected by comparison of the set of results obtained are discussed. It is shown that the nanosize powders of the Fe – Ni system are peculiarly magnetically soft materials with the high level of saturation magnetization in rather low magnetic fields.

Key words: nanosize metals, iron-nickel system, solid solutions, morphology, magnetic properties.

Введение

Вопросы получения наноразмерных многокомпонентных металлических систем (НМКМ), свойства и диаграммы состояний их в условиях близких к нормальным практически не рассмотрены.

Наиболее часто используемые физические методы получения НМКМ, основанные на глубоком диспергировании соответствующих расплавов, либо

атомизации металлов с конденсацией в обоих вариантах на охлаждаемой поверхности (то есть в условиях температурной «закалки»), а также химические способы восстановления прекурсоров (смеси высокодисперсных гидроксидов, оксидов металлов) при повышенных температурах также с последующим резким охлаждением осложнены проблемами неравновесности получаемых НМКМ, неопределённости фазового состава в условиях,

вблизи нормальных и ввиду этого — проблемой стабильности свойств НМКМ при длительном хранении (использовании) их в условиях близких к нормальным, особенно при действии физических полей (ультразвук, радиация, механические нагрузки).

Наиболее остро эти проблемы должны проявляться при изучении гомогенных НМКМ — наноразмерных твёрдых растворов металлов (НТРМ) — ввиду резких и сложных по своему виду зависимостей от температуры областей гомогенности и свойств НТРМ [1, 10, 11] в области невысоких температур. Равным образом это относится и к двухкомпонентным системам (ДКНМ) на основе группы железа.

Одним из немногих методов получения ДКНМ в условиях, близких к нормальным, не осложнённых (либо в меньшей мере осложнённых) перечисленными проблемами, является синтез их восстановлением различных прекурсоров (солей, комплексов металлов) из растворов (водных, неводных) при контролируемых условиях реакции (температура, pH среды, скорости подачи и концентрации реагентов, тип восстановителя) [2, 3]. Метод является к тому же практически единственным, позволяющим получать сравнительно простым и недорогим путём достаточно крупные партии ДКНМ в триаде металлов группы железа, к тому же, как показали наши результаты [4 – 6], — высокой степени чистоты, с регулируемыми размерами, формой частиц и степенью агрегирования.

Настоящая работа входит в общий цикл исследований в этом направлении и содержит результаты проведённого нами (в развитие работ [4 – 6]) систематического изучения особенностей синтеза наноразмерных порошков системы Fe – Ni методом жидкофазного восстановления, а также их свойств.

Методика эксперимента

Синтез ДКНМ проводили в открытом термостатированном реакторе смешения, при интенсивном перемешивании растворов (механическая мешалка типа “беличье колесо”), в двухструйном режиме подачи реагентов перистальтическими насосами (концентрированный раствор NaOH и гидразингидрат в смесь водных растворов хлоридов никеля и железа). В экспериментах по моделированию стадийности процесса восстановления сначала в щелочной среде (при pH, близких к условиям синтеза в двухструйном режиме) осаждались гидроксиды металлов, которые далее восстанавливались гидразингидратом. Температурный режим (80 – 90°C), pH среды (11 – 13) определены в качестве оптимальных на основании ранее проведённых экспериментов [5, 6]. Водный

раствор гидразингидрата при 3 – 5-кратном избытке его относительно стехиометрического содержания, использован в качестве восстановителя в связи с показанной ранее [4, 5] возможностью получения наноразмерных металлов, свободных от загрязнений продуктами его окисления.

Элементный состав ДКНМ определяли методом рентгенофлуоресцентного зондового анализа (РФА — приставка к растровому электронному микроскопу JEOL JSM); информация о размерах кристаллитов, размерах и формах агломератов, данные о морфологии ДКНМ получены из совокупности результатов по растровой электронной микроскопии (РЭМ) (JEOL JSM 6390), малоугловому рассеянию рентгеновского излучения (МУР) (установка КРМ-1, медное излучение), анализу профилей дифракционных пиков, измерением удельной поверхности по методу Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ) и пористости (анализатор Сорбометр-М); данные по фазовым составам ДКНМ и областям гомогенности НТРМ — из рентгендифракционного анализа (ДРОН-3.0, в железном фильтрованном излучении); химический состав поверхности ДКНМ и характер термостимулированных поверхностных реакций исследован деривато-масспектрометрически (ДМА) (установка NETSCH STA 409 PC/PG); магнитные свойства систем — вибрационным методом и (контрольные измерения) на SQUID-магнитометре в интервале 5 – 300 К (последнее — сотрудниками Института “Международный томографический центр” Сибирского отделения РАН).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Получение свободных от окисдно-гидроксидных примесей наноразмерных двухкомпонентных металлических составов в реакциях жидкофазного восстановления соединений — достаточно сложная задача.

Термодинамические условия прямого (не осложнённого образованием промежуточных комплексов) восстановления Fe^{2+} и Ni^{2+} в водных растворах их солей до атомарных металлов определяются в первом приближении из диаграмм $E_{\text{Red/Ox}} - \text{pH}_{\text{среды}}$ [3], с необходимым учётом влияния температуры и соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых соединений.

На последующих этапах формирования ядер (зародышей) металлов и их роста, при строгом рассмотрении процесса (в термодинамическом и кинетическом аспектах) требуется учёт влияния размера ядер на их сродство к электрону (то есть на $E_{\text{Red/Ox}}$ реакции), что является весьма сложной задачей, в настоящее время не рассматриваемой.

Для области температур ниже 200 – 300°C диаграммы состояний двухкомпонентных (даже макроразмерных) систем в триаде Fe – Co – Ni, тем более — фазовые портреты таких наноразмерных составов — неизвестны, что, естественно, дополнительно затрудняет изучение систем. В настоящей работе эти вопросы рассматриваются с разным уровнем подробности.

Из диаграммы на рис. 1 следует, что процесс восстановления Fe^{2+} , $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Met}^0$ в щелочной среде протекает вероятнее всего через образование в качестве промежуточных продуктов (ПП) гидроксидов металлов, что можно ожидать и из общих кинетических представлений (высокая скорость реакции). Однако, в прежних работах [2, 3, 7–9] это не учитывалось.

Рентгенофазовый анализ (РФА) и РФЛА проб продуктов превращений, отбираемых по ходу реакции, подтвердили — на ранних стадиях (непосредственно после начала её и в течение первых 30–40 с протекания, при общей длительности превращения ≈ 20 мин в выбранных “мягких” условиях) продуктом является в основном гидроксид, который далее достаточно быстро восстанавливается до металла, так что после 4–5 мин регистрируются дифрактограммы металла с небольшими количествами гидроксида, а после 15–20 мин — лишь рентгенографически чистый металл. При этом в области образования твёрдого раствора Fe–Ni (см. ниже) по ходу реакции интенсивности “гидроксидных” рефлексов на рентгенограммах и K_α -линии кислорода при РФЛА изменяются (уменьшаются) симбатно.

Анализ рентгенограмм ПП при варьировании в широком интервале относительных концентраций восстанавливаемых Fe^{2+} и Ni^{2+} показывает (рис. 2), что формируется одна фаза (не смесь гидроксидов железа и никеля) переменного состава с широкой областью гомогенности (взаимной смешиваемости компонент). ПП имеет структуру, очень близкую к структурному типу брусита (гидроксид магния). В основе этой структуры — двухслойная плотнейшая упаковка анионов кислорода; катионы металла располагаются через слой, занимая в одной плоскости все октаэдрические пустоты и оставляя в другой их свободными. Такая структура требует стехиометрического соотношения 1:2, что и наблюдается в гидроксидах двухвалентных металлов.

Необычным является характер системного смещения дифракционных линий и соответственно — изменения параметра решётки и объёма элементарной ячейки с ростом относительного содержания железа, так как если бы продуктом был смешанный гидроксид $x\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2$, то ввиду соотношения

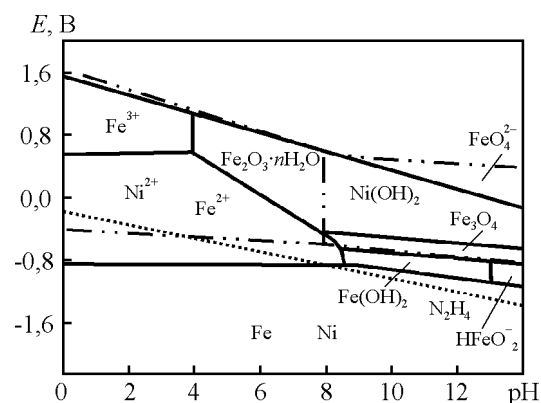


Рис. 1. $E_{\text{Red/Ox}}$ – pH диаграммы систем Fe, Ni – H₂O (температура 70°C).

ионных радиусов $R_{\text{Fe}^{2+}}$ (0,74 Å) > $R_{\text{Ni}^{2+}}$ (0,69 Å) следовало ожидать зависимостей, обратных наблюдаемым экспериментально. Эффект может быть объяснён при допущении, что часть железа в смешанных гидроксидах находится в состоянии Fe^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64$ Å).

Диаграмма $E_{\text{Red/Ox}}$ – pH_{среды} допускает такую возможность в условиях высоких значений pH (рис. 1); соответствует этому и положение (вставка на рис. 1) точки, отвечающей согласно данным ASTM сложному двойному гидроксиду $2\text{FeOOH} \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ (железо в состоянии Fe^{3+}). Известные сложные структуры индивидуального FeOOH не относятся к типу брусита, однако стехиометрия соединения вполне соответствует этому структурному типу, который и реализуется в сложных гидроксидах.

На основании изложенного наиболее вероятный формульный состав ПП $x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Ni}(\text{OH})_2$, при этом соотношения Fe/Ni по данным РФЛА соответствуют относительным количествам Ni^{2+} и Fe^{2+} в растворах при синтезе.

Вероятно также, что трёхвалентное железо в структуре типа брусита располагается не только в одной плоскости с никелем, но частично переходит в плоскость, где имеются свободные октаэдрические пустоты. Это делает структуру продукта сходной с типом шпинели, а такие соединения обычно довольно устойчивы и химически инертны. И действительно, в составах с высоким содержанием железа (фазовая область III) часть ПП не удаётся восстановить даже в условиях большого избытка гидразингидрата. Планируемые эксперименты по яלקтронному парамагнитному резонансу (ЭПР) и ядерному магнитному резонансу ПП должны уточнить изложенное.

Конечными продуктами восстановления в рассмотренных условиях смесей водных растворов хлоридов железа и никеля в области содержания

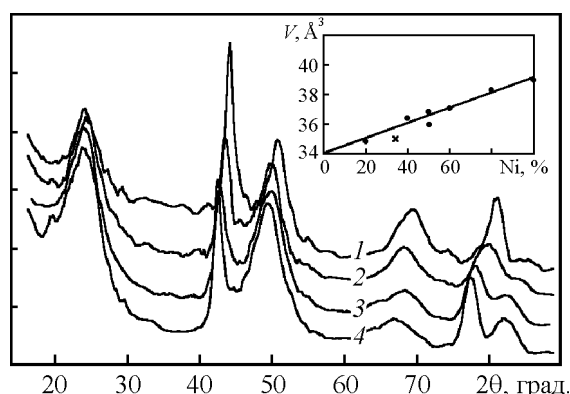
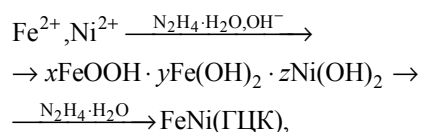


Рис. 2. Рентгенограммы гидроксидов разного состава: 1 – 20% Ni, 2 – 40% Ni, 3 – 60% Ni, 4 – 80% Ni. На вставке — зависимость объёма элементарной ячейки гидроксидов от состава. Точка на 34 % Ni — по данным ASTM для системы с Fe³⁺.

последнего 99,5 – 20 вес. % являются рентгенографически чистые наноразмерные фазы металлов.

В области более 55 вес. % Ni образуются НТРМ на основе ГЦК-фазы никеля без нижней по железу границы смешиваемости. Доказательствами этого служит следующее: отсутствие в этой области составов фаз индивидуальных металлов, гидроксидов и оксидов; выполнение правила Вегарда (рис. 2) при значениях постоянной решётки, равных согласно ASTM параметрам твёрдых растворов Fe – Ni; постоянство составов по объёму образцов (показано РФЛА при травлении НТРМ с 75 вес. % Ni в слабой HCl, с растворением 10, 20 и 50 вес. % пробы), при равенстве (или близости) весовых соотношений Fe/Ni стехиометрическим при синтезе, а также незначительные общие содержания в составах и поверхностный характер связанных воды и кислорода (данные ДМА — см. ниже).

Как было показано, процесс протекает по схеме:



и условие формирования НТРМ — образование в качестве промежуточного продукта однофазных гидроксидов переменного состава с соотношениями Fe/Ni, равными или близкими таковым в восстанавливаемых растворах и в самих НТРМ. Контрольные опыты показали, что восстановление гидразингидратом полученных последовательным (не одновременным) осаждением наноразмерных смесей гидроксидов железа и никеля не приводит, как и следовало ожидать, к образованию НТРМ.

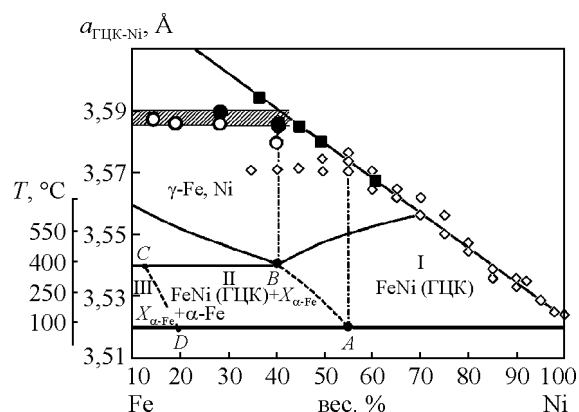


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава для НТРМ Fe – Ni и фазовый портрет системы Fe – Ni. Окружности, квадраты, треугольники — образцы, прогретые при 400, 600 и 700 °С, соответственно.

В то же время, установленное условие, являясь лишь одним из совокупности таковых, выступает в качестве необходимого, но не достаточного. Действительно, согласно рис. 3 гидроксидная фаза переменного состава образуется в области соотношений Ni/Fe (1 – 0,2), то есть значительно более широкой, чем область НТРМ, ограниченная верхним пределом растворимости железа (45 вес. % при 70 – 90 °С). Причины этого рассмотрены ниже.

Установленная схема процесса и условие формирования областей гомогенности (НТРМ) при восстановлении водных растворов солей металлов являются видимо общими для всех двухкомпонентных составов в триаде Fe – Co – Ni [12]. Однако это относится лишь к процессам восстановления гидразингидратом в щелочной среде; рассматриваемые нами параллельно реакции с участием более сильных восстановителей (NaBH₄) в нейтральной или слабощелочной среде протекают по-иному.

При 55 ± 2 вес.% Ni наблюдается нижняя по никелю граница смешиваемости, и в области 55 – 20 вес.% Ni система является двухфазной — наряду с ГЦК-фазой твёрдого раствора 55% Ni – 45% Fe формируется, с ростом содержания железа становится всё более выраженной, далее — доминирует и при ≈ 20 вес.% Ni становится единственной рентгенографически фиксируемой ОЦК-фаза с параметрами решётки α-Fe (рис. 4а).

В общем случае возможность образования НТРМ в реакциях жидкофазного восстановления, а также границы гомогенности составов определяются совокупностью ряда факторов: размерные и структурные характеристики компонент (атомные радиусы, параметры и типы кристаллических решёток), соотношение редокс-потенциалов (E_{Red/Ox}) восста-

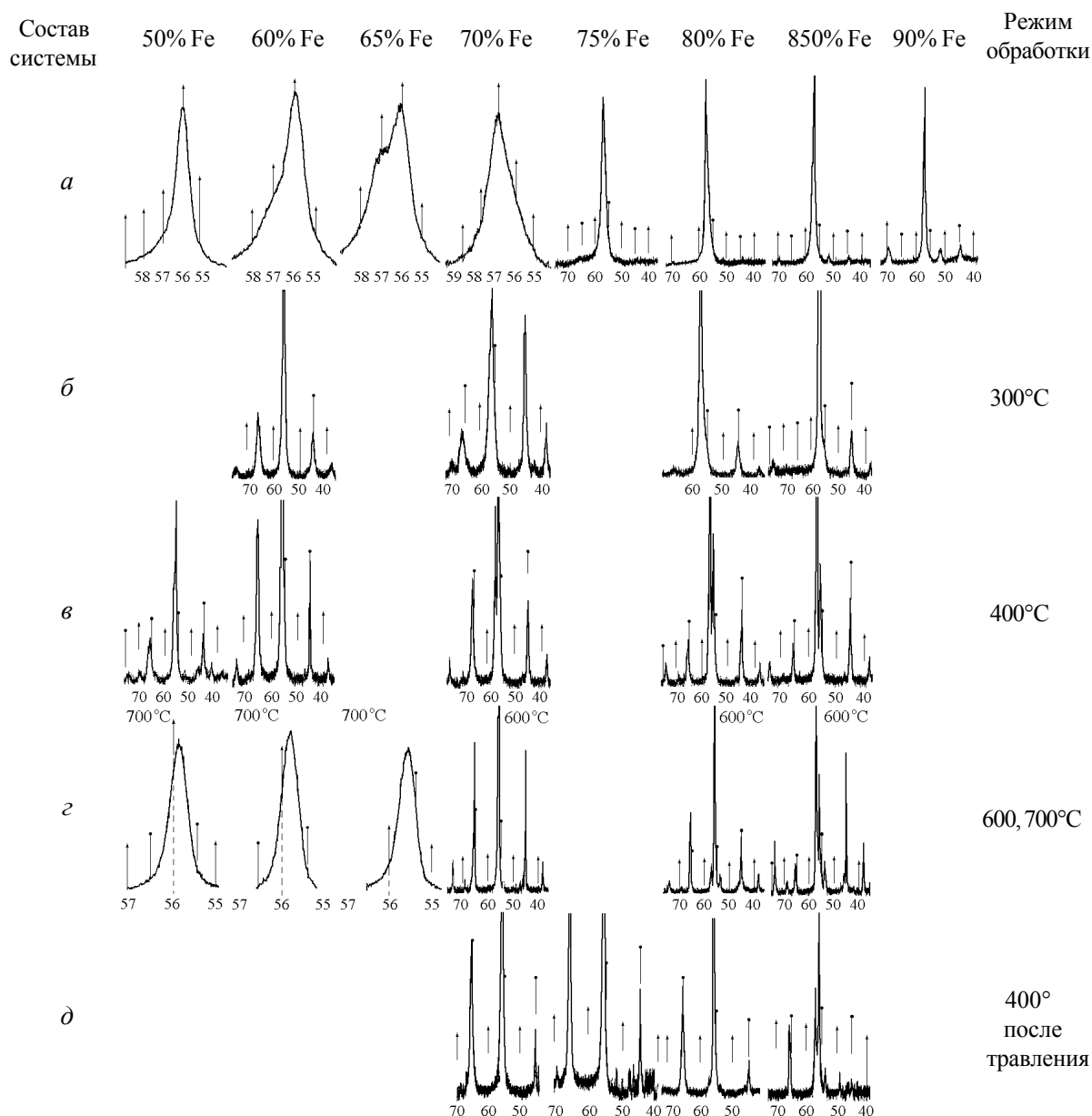


Рис. 4. Типичные рентгенограммы образцов системы Fe – Ni различного состава до и после термообработки и травления в разбавленной соляной кислоте.

новителя и восстанавливаемых компонент и близость значений $E_{\text{Red/Ox}}$ последних, стадийность протекающих реакций окисления-восстановления (в том числе — прямое восстановление $\text{Met}^{n+} \rightarrow \text{Met}^0$, либо с образованием промежуточных продуктов) и зависимости $E_{\text{Red/Ox}}$ от pH среды, концентраций реагентов и температуры, а также, в ряде случаев — зависимость $E_{\text{Met}^{n+}/\text{Met}^0}$ от размеров растущего кластера металла.

Для рассматриваемой системы Fe – Ni близость атомных радиусов ($R_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ni}} = 1,24 \text{ \AA}$), относительная близость параметров и типов решёток

($\alpha\text{-Fe} = 2,86 \text{ \AA}$, $\text{Ni} = 3,523 \text{ \AA}$), стандартных $E_{\text{Met}^{2+}/\text{Met}^0}$ ($-0,44$ и $-0,28 \text{ В}$ для Fe и Ni) и особенно $E_{\text{Met(OH)}_2/\text{Met}^0}$ (соответственно $-0,877$ и $-0,72 \text{ В}$) и зависимостей их от pH при температурах восстановления (рис. 1), а также экстраполяция к этим температурам известной из литературы [1, 10] диаграммы состояния позволяют считать вероятным образование в нашем случае твёрдого раствора компонент.

В связи с отсутствием соответствующих данных нами были предприняты усилия по определению фазового портрета наноразмерной системы Fe – Ni в области $25 - 400^\circ\text{C}$. С этой целью проведён РФА и

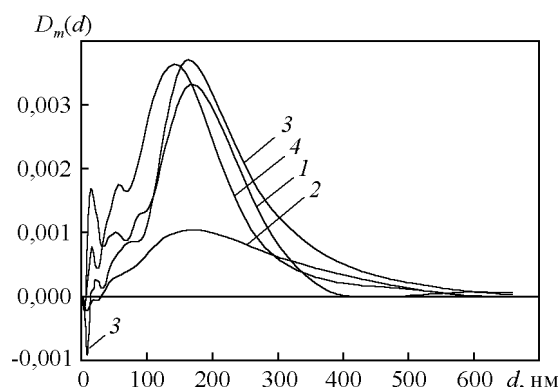


Рис. 5. Массовые функции распределения частиц по размерам в образцах: 1 — Fe — Ni (50/50); 2 — Fe — Ni (50/50) после прогрева при 700°C; 3 — Fe — Ni (80/20); 4 — Fe — Ni (80/20) после травления в разбавленной соляной кислоте. Функции нормированы на интенсивность первого пучка.

рассмотрены изменения параметров решётки после прогрева в вакууме, либо в атмосфере гелия образцов различного состава (примеры на рис. 4б – з).

Прогрев составов в области взаимной растворимости компонент (≥ 55 вес. % Ni) не приводит к каким-либо эффектам; нагревание до 700°C, соответствующее, согласно [1, 10], области гомогенности системы Fe — Ni во всём рассматриваемом диапазоне составов, вызывает расширение предела растворимости железа в никеле и существенное сужение дифракционных рефлексов, а также, по данным МУР, общее укрупнение частиц, свидетельствующее о спекании их и потере наноразмерного состояния (рис. 4, 5).

Характер дифрактограмм свидетельствует о расширении при прогреве также и в области $\leq 400^\circ\text{C}$ (то есть до температур полной гомогенизации) предела растворимости железа в никеле, а проекции определяемых из положений дифракционных максимумов значений параметра решётки на прямую Вегарда позволяют оценить составы НТРМ в области двухфазности (то есть кривую равновесия АВ, вставка на рис. 3). При этом наиболее надёжно установлено положение крайних точек А и В — соответственно по границе выполнения для 80°C (температура восстановления) правила Вегарда и отсутствию влияния прогрева образцов, содержащих Ni ≥ 55 вес. %, на параметр решётки (для точки А) и по рентгенографической монофазности (фаза твёрдого раствора Fe — Ni) состава с 40 вес. % Ni в области 350–400°C (для точки В).

Определение положения кривой равновесия СД встречает дополнительные трудности: структурные особенности фазы X α -Fe не позволяют использовать

для определения текущих значений её составов величины угловых смещений дифракционных пиков, а остающийся единственным инструментом РФА исходных и прогретых в области 200–400°C высоконасыщенных железом наноразмерных составов показывает присутствие в них значительных количеств сложного гидроксида $x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Ni}(\text{OH})_2$, а при прогреве — шпинели $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ (рис. 4б, в, а также ниже результаты ДМА). Последнее означает, что в этой области составов система многофазна и не позволяет определить количественно соотношения Fe/Ni для чисто металлических фаз. Достаточно точно определённым поэтому можно считать лишь состав, отвечающий точке D — из дифрактограмм (рис. 4а), где при $t = 70 - 90^\circ\text{C}$ присутствует лишь фаза X α -Fe (область (22–24) % Ni – (78–76) % Fe). Положение точки С, основанное на том, что состав с 15 вес. % Ni является самым высоконасыщенным железом, нагрев которого приводит к проявлению следов фазы Fe — Ni (ГЦК), является в значительной степени условным по изложенным выше причинам.

Фаза X α -Fe не обладает признаками твёрдого раствора никеля в железе (как можно было бы ожидать) с верхней границей растворимости Ni вблизи 20 вес. %, так как положение относящихся к ней дифракционных рефлексов не зависит от состава во всей области чёткого фиксирования их (5–30 вес. % Ni), имеет структуру α -Fe во всём рассмотренном поле составов и температур и в то же время содержит до 22–24 вес. % Ni, который и “проявляется” в виде фазы Fe — Ni (ГЦК) при прогреве до 300–400°C монофазных (X α -Fe) при 70–90°C составов (рис. 4). В [9, 10] содержится предположение о существовании в области 70–200°C обладающей в некотором интервале Fe/Ni гомогенностью фазы с неизвестной структурой. Вероятно, что обсуждаемая нами фаза X α -Fe является подобной структурой со спецификой (относительно предложенной в [9, 10]), связанной с наноразмерным состоянием и особенностями синтеза — иная область гомогенности (область составов ориентировочно $\text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_1$), устойчивость до 300–400°C.

Необычно при этом постоянство параметров решётки этой фазы при варьировании её состава в широких пределах и соответствие структуры чистому α -железу.

Наряду с изложенными представлениями нельзя отрицать также и иную возможность объяснить природу фазы X α -Fe-твёрдый раствор никеля в ОЦК-фазе железа с верхним пределом по Ni вблизи 20 вес. %, с теми же необычными структурными свойствами. Уточнение вопроса требует прецизионных рентгенографических исследований, проведение

которых затруднено из-за сильного уширения линий вследствие наноразмерности, а также из-за немонотонности.

В области составов высоконасыщенных железом ($\text{Fe} \geq 80$ вес. %) система становится многофазной (в условиях синтеза $X \alpha\text{-Fe} - x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \times z\text{Ni}(\text{OH})_2 - \alpha\text{-Fe}$), рис. 4а. Сложный гидроксид может содержаться в продуктах синтеза по двум причинам. Как отмечалось выше, он может частично обладать характерными признаками шпинельного строения, поэтому его трудно полностью восстановить. Но в основном образование сложных гидроксидов в условиях избытка восстановителя и согласно диаграмме на рис. 1 является, скорее всего, следствием протекания вторичных реакций окисления наноразмерного железа. Действительно, фазовая область II ограничена в условиях синтеза при < 20 вес. % Ni; в области более богатой железом система должна быть двухфазной ($X \alpha\text{-Fe} - \alpha\text{-Fe}$) и содержать таким образом быстро окисляющееся наноразмерное железо. По этой же причине быстрого “вторичного” окисления методом жидкофазного восстановления не удаётся получить наноразмерное чистое железо при использовании не только гидразингидрата, но и более сильного восстановителя NaBH_4 . Таким образом, если считать образование сложных гидроксидов признаком появления фазы наноразмерного $\alpha\text{-Fe}$, то концентрационная граница двухфазной области $X \alpha\text{-Fe} - \alpha\text{-Fe}$ находится при 22–24 вес. % Ni, что соответствует выводу, сделанному ранее по другим признакам.

Травление составов с содержанием никеля 10–30 вес. % в разбавленной (5–20 мол. %) HCl приводит к преимущественному растворению сложного гидроксида и $X \alpha\text{-Fe}$. Это следует из данных РФЛА (уменьшение в протравленных образцах с ≤ 20 вес. % Ni содержания кислорода и увеличение содержания никеля на 5–10 % в зависимости от глубины травления), а также, из результатов РФА (значительное уменьшение в протравленных составах с 15 и 10 вес. % Ni содержания гидроксидной фазы).

Изложенное означает смещение фигуративных точек на фазовом портрете системы Fe–Ni в сторону составов, обогащённых никелем. И действительно, РФА показывает формирование в составе с 15 вес. % Ni после травления его фазы Fe–Ni (ГЦК), а в составах с 25 вес. % Ni и 35 вес. % Ni — заметное (по сравнению с непротравленными образцами) увеличение её содержания. Прогрев этих (предварительно протравленных) составов при 200–400°C приводит, как следовало ожидать, к дальнейшему возрастанию доли Fe–Ni ГЦК-фазы — более заметному, чем при прогреве непротравленных составов (рис. 4д).

На основании изложенных результатов был составлен в первом приближении (требующий уточнений) фазовый портрет наноразмерной системы Fe–Ni, сопряжённый с известной диаграммой состояния при более высоких температурах (рис. 3).

Наряду с рядом обстоятельств, отмеченных выше, требует уточнения вопрос о степени равновесности системы в области 25–400°C. Имеющиеся результаты не позволяют сделать определённого вывода в этом отношении.

Полученный большой комплекс результатов по электронной микроскопии, МУР, анализу профилей дифракционных линий в сочетании с результатами РФЛА и ДМА, измерениями удельной поверхности и пористости образцов Fe–Ni разного состава (в различных областях фазового портрета системы) и после различного вида обработок позволил подтвердить результаты [5, 6] относительно размеров, формы и морфологии получаемых частиц НМКМ, а также получить дополнительную информацию.

1. В области составов, содержащих 99,5–20 вес. % Ni (то есть для НТМ Fe–Ni (ГЦК) и двухфазной системы Fe–Ni (ГЦК)– $X \alpha\text{-Fe}$), продукт сформирован в виде сфероподобных агломератов, состоящих из частиц, значительно меньших размеров (за пределами уверенного разрешения JEOL JSM 6390); агломераты блокируются в крупные, видимо достаточно рыхлые глобулы (типичные примеры на рис. 6).

2. Оценки распределения частиц по размерам, проведённые для области 5–20 нм методами МУР [14, 15] и по уширению дифракционных линий (метод Селякова-Шеррера [13]), а для частиц размерами более 50 нм — сопоставлением результатов электронной микроскопии и МУР показали, что в соответствии с п.1, типичным для всех рассматриваемых составов является тримодальное распределение частиц по размерам — фракция 5–15 нм, агломераты с максимумом распределения в области 100–200 нм (в зависимости от химического состава, условий синтеза и обработки) и крупные агломераты микронных размеров (примеры на рис. 5, 6). При этом, как было показано ранее [6], удовлетворительное совпадение кривых распределения, построенных на основании данных МУР и электронной микроскопии, наблюдается только после учёта для МУР поправок на многократное рассеяние излучения.

3. С учётом изложенного выше морфология НМКМ системы Fe–Ni в области составов с 20–99,5 вес. % Ni описывается в рамках следующей модели.

а) Фракция 5–15 нм составлена из нанокристаллитов (НК). Она присутствует в образцах всех изу-

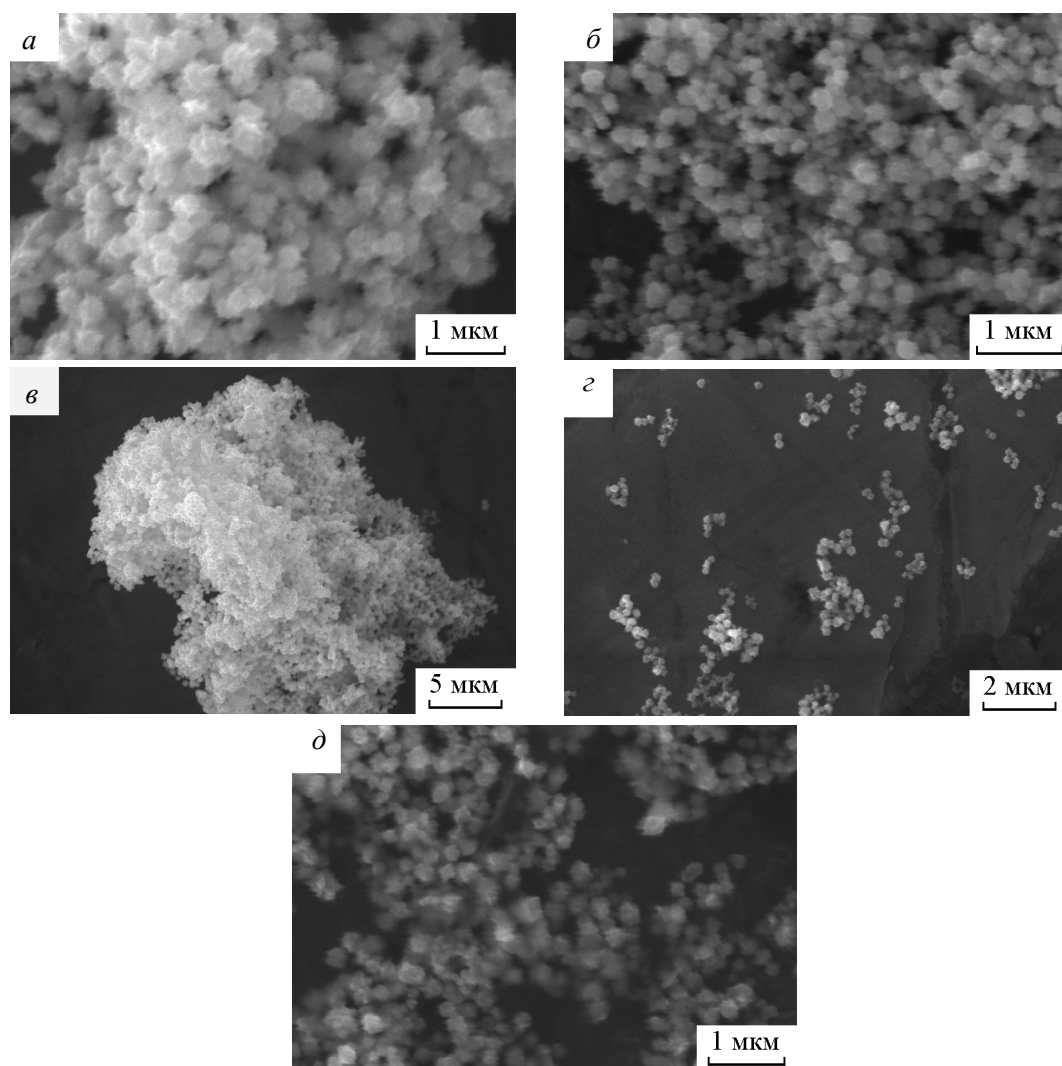


Рис. 6. Типичные размеры и форма агломератов I и II уровней для НТРМ Fe – Ni (50/50): до (а – в), после обработки ультразвуком (г), и через 7 суток хранения после обработки ультразвуком (д).

ченных составов, определяя уширение дифракционных линий; область размеров НК, установленная из уширения и по результатам МУР, совпадает. На размеры НК практически не влияют условия синтеза (рис. 5), за исключением действия ПАВ, введение которых незначительно (на 15–30% в зависимости от концентрации и природы ПАВ) уменьшает их размеры — видимо вследствие блокировки поверхности и препятствия таким образом росту ядер металла. НК не удаётся диспергировать ультразвуковой или импульсной радиационной обработкой (облучение мощными импульсами ускоренных электронов с энергией 100 – 200 кэВ и токами в импульсе до 3 кА/см²).

б) НК блокируются в агломераты I уровня — сфероподобные образования, весьма компактные, с

незначительными (нулевой) пористостью и внутренней поверхностью. Последнее прямо следует из результатов измерений микропористости и близости величин удельной поверхности по БЭТ и геометрической поверхности, рассчитанной из результатов электронной микроскопии и МУР в приближении сферической формы частиц. Для составов, синтезированных в разных условиях, эти значения лежат в области 9 – 14 м²/г и отличаются при оценках указанными способами на 10 – 20%. Эти агломераты весьма устойчивы — не разрушаются при одноосном механическом прессовании при давлении до 7 т/см² и ультразвуковой обработке. Частичная дезагрегация их имеет место при облучении мощными импульсами ускоренных электронов, вызывающем уменьшение интенсивности соответствующих пиков МУР

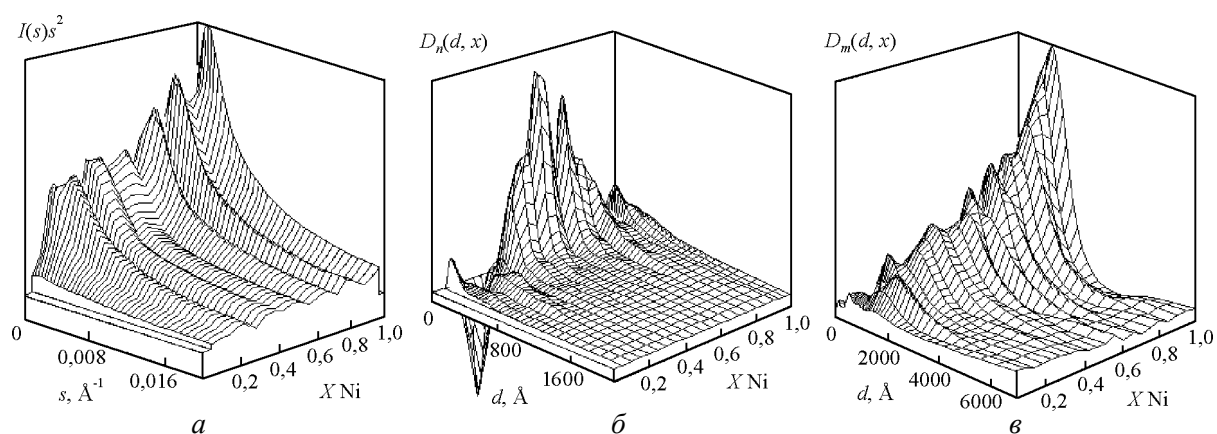


Рис. 7. Интенсивность малоуглового рассеяния (а), численные (б) и массовые (в) функции распределения частиц по размерам для системы Fe – Ni в зависимости от состава. Функции нормированы на интенсивность первичного пучка.

в 1,5 – 2 раза с одновременным возрастанием рассеяния на НК. К качественно подобному приводит и травление частиц двухфазных систем Fe – Ni (ГЦК) – $X \alpha\text{-Fe}$ (рис. 5).

в) Агрегаты I уровня могут блокироваться в свою очередь в крупные, рыхлые, произвольной формы ассоциаты II уровня (рис. 6). Они эффективно разрушаются при ультразвуковой обработке водных суспензий или при облучении импульсами ускоренных электронов до агрегатов I уровня (рис. 6).

Тщательная обработка полученного массива данных по МУР позволила построить в объёмном представлении функции распределения НК и агрегатов I уровня в зависимости от состава системы Fe – Ni (рис. 7) при фиксированных условиях восстановления ($t = 90^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 13$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ M}$).

Изменение интенсивности МУР в зависимости от состава носит довольно необычный волнообразный характер, который проявляется и на функциях распределения (рис. 7б, в). Примечательно, что (с учетом близости атомных весов никеля и железа) “впадины” между “волнами” соответствуют целочисленным атомным соотношениям Ni : Fe (90% Ni — 9:1, 75% Ni — 3:1, 60% Ni — 3:2, 45% Ni — 9:11 и т.д.) Это позволяет предположить, что причины столь необычного изменения надатомных структурных параметров от состава могут иметь в своей основе кристаллографическую природу. Вопрос о причинах такого поведения системы требует дальнейшего исследования.

Особый интерес вызывает наблюдаемый для высоконасыщенных железом составов (трёхфазная область Fe – Ni (ГЦК) — $x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $\alpha\text{-Fe}$) эффект “завала” в отрицательные значения функции распределения частиц по размерам (рис. 7,

8), рассчитанной в однородном приближении по данным МУР [14, 15]. Согласно теории МУР такой эффект можно объяснить наличием на поверхности дифрагирующих частиц дополнительной оболочки с плотностью, имеющей промежуточное значение между плотностью частицы и плотностью внешней среды. Глубина “завала” зависит от относительной плотности слоя и его количественного содержания в системе. Отклонения особенно выражены на численных функциях $D_n(d)$, для которых вклад частиц меньших размеров наиболее значителен. Данный эффект способен в той или иной мере “замаскировать” рассеяние наночастицами соответствующих размеров (в частности, НК).

Представленные результаты по фазовому анализу показывают, что именно в рассматриваемой области составов наблюдается образование сложных гидрок-

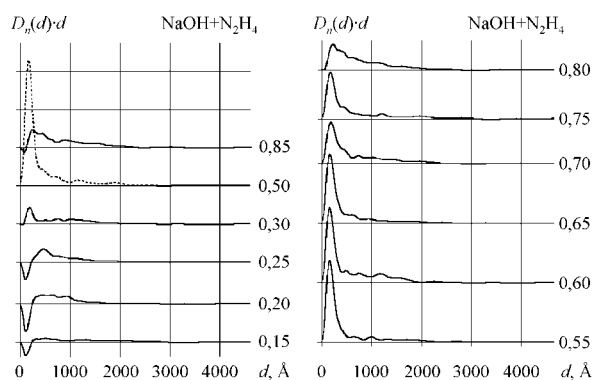


Рис. 8. Численные функции распределения частиц по размерам $D_n(d)$ в системе Fe – Ni в зависимости от состава (указаны массовые доли никеля). Функции нормированы на интенсивность первичного пучка.

сидов. При этом травление образцов в разбавленной HCl с добавлением уротропина (для подавления растворения металлов) приводит синхронно: по данным РФЛА — к уменьшению содержания кислорода в образцах и, согласно МУР, — к исчезновению “завала” на кривой распределения частиц по размерам (типичный пример дан на рис. 5). Качественно подобные изменения — уменьшение “завалов” и проявление на кривых распределения максимума, отвечающего частицам размером 5 – 15 нм — наблюдаются при прогреве некоторых из этих образцов в вакууме при 300 – 400°C, в процессе которого, по результатам ДМА, происходит термораспад гидроксидов. Изложенное позволяет считать, что в составах, богатых железом, фаза гидроксидов формируется в виде плёнки, либо nanoостровковых образований на поверхности металлических частиц, и растворяется при травлении, либо разрушается при нагревании в вакууме, облегчая отмеченную ранее гомогенизацию составов.

РФА показал, что соотношения Fe/Ni, соответствующие в области образования НТРМ стехиометрическим в растворах (что отмечалось ранее), отклоняются от них в сторону уменьшения для составов, содержащих гидроксидную фазу (что и должно наблюдаться исходя из её формульного состава), а также наличие в ДКНМ кислорода (1 – 6 вес. % в зависимости от состава и режима синтеза), причём то и другое — симбатно с количеством в ДКНМ гидроксида, расположенного, как было показано, на поверхности частиц. В связи с этим и развитостью удельной поверхности изучаемых составов, состояние поверхности ДКНМ и характер термостимулируемых поверхностных процессов были специально рассмотрены методом ДМА.

Результаты ДМА в фазовых областях I и II (рис. 3), рентгенографически свободных от гидроксидов, качественно подобны (типичные деривато-масспектрограммы на рис. 9).

Выделяются практически не зависящие от состава ДКНМ две температурные области протекания поверхностных реакций, сопровождающихся изменениями (уменьшением) веса образцов и газовыделением. При 90 – 130°C имеет место десорбция H₂O, O₂ и CO₂, причём, судя по величинам ионных токов соответствующих m/e , поверхность НМКМ захватывает в основном воду и лишь в следовых количествах CO₂ и O₂ (отвечающие им ионные токи меньше $I_{H_2O^+}$ на 1,5 – 2 порядка).

Судя по низким температурам десорбции, и на основе оценок — с учётом величин удельных поверхностей (6 – 9 м²/г) и значений потери веса

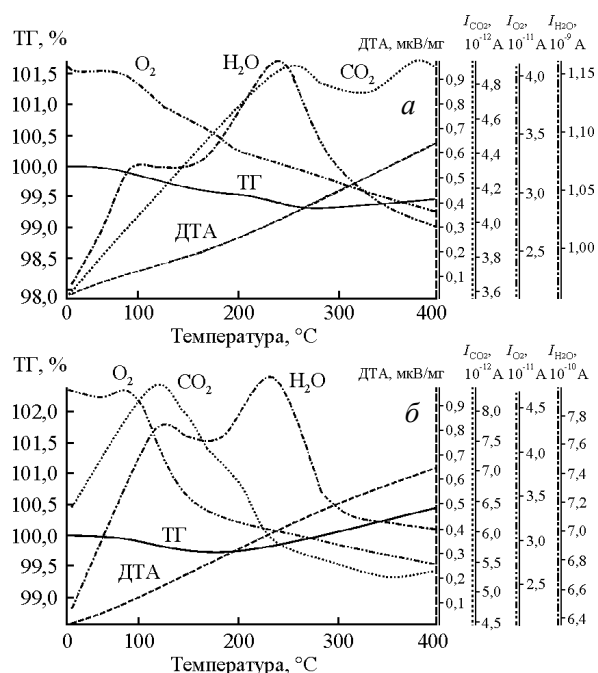


Рис. 9. Деривато-масспектрограммы составов Fe/Ni: 40/60 (а) и 65/35 (б).

образцов при десорбции, можно, пренебрегая сорбцией O₂ и CO₂, сделать обоснованное предположение, что характер адсорбции — физический, практически монослойный.

Наблюдаемые в интервале 220 – 260°C (в режиме ДМА) превращения естественно отнести к термораспаду незначительных (потери веса 0,1 – 0,3%) количеств поверхностных гидроксидов. Действительно, газообразным продуктом является лишь вода, а температурная область близка к установленной РФА для термораспада в изотермическом режиме сложного гидроксида. Необнаружение гидроксидов методом РФА и фиксирование их более чувствительным ДМА в фазовых областях I и II объясняется соответственно весьма малыми количествами их (за пределами чувствительности РФА) и тем, что они скорее всего являются продуктом вторичных реакций окисления ДКНМ при хранении или в процессе экспериментов. При температурах выше 300°C наблюдается слабое окисление ДКНМ кислородом, выделяющемся при термораспаде сложных гидроксидов, а также присутствующим в незначительных количествах в газе-носителе (гелий). На этом фоне в областях 220 – 250°C, 380 – 420°C и 580°C масспектрометр фиксирует выделение весьма малых количеств CO₂, что указывает на присутствие в ДКНМ поверхностных островков карбонатов в количествах, недоступных РФА.

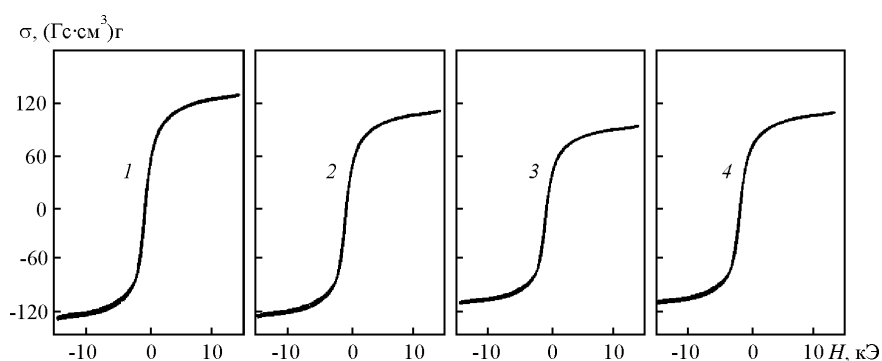


Рис. 10. Кривые намагниченности составов Fe/Ni (весовые проценты): 55/45 (1), 50/50 (2), 30/70 при 5 К (3), 50/50 при 300 К (4).

При анализе результатов ДМА обращает на себя внимание следующее.

1. Термостабильность (температурные области разложения) поверхностных соединений (гидроксиды, окислы, карбонаты) существенно ниже, чем у массивных образцов, что связано, видимо, с наноразмерным островковым состоянием их и открывает возможность глубокой очистки ДКНМ от микрозагрязнений — при мягком (до спекания и потери наноразмерности) прогреве.

2. Результаты ДМА и РФА позволяют сделать заключение об относительно высокой устойчивости к окислению ДКНМ и, что особенно интересно — систем фазовой области II, высоконасыщенных железом, и резком (пороговом) усилении склонности к окислению составов при переходе в фазовую область III, что естественно связать с присутствием в ней наноразмерного α -Fe, окисляющегося уже при синтезе систем. Легирование же наноразмерного железа никелем, с образованием упорядоченной фазы переменного состава со структурой α -Fe, содержащей ≈ 79 вес. % Fe, приводит к значительному возрастанию коррозионной устойчивости.

Причины этих особенностей, важных для перспектив применения наноразмерных систем Fe–Ni, требуют изучения.

Важнейшими для практического использования рассматриваемых ДКНМ являются их электропроводность и магнитные свойства. В этой части наши усилия — получение чистых (особо — не содержащих диамагнитных примесей), моноформенных, с контролируемой дисперсностью и размерами кристаллитов вблизи ожидаемых размеров магнитных доменов, коррозионноустойчивых ДКНМ системы Fe–Ni — были направлены на получение высокопроводящих в скомпактированном состоянии магнитомягких материалов с высокими значениями индукции насыщения в слабых магнитных полях. Результаты по

электропереносу будут изложены в отдельной работе. Типичные результаты магнитных измерений представлены на рис. 10. Анализ всего массива результатов показывает следующее.

— Системы Fe–Ni в фазовых областях I и II являются исключительно магнитомягкими, практически не имеющими в интервале 5–300 К зависимости магнитных свойств от температуры и слабую зависимость их от соотношения Fe/Ni в области 55–20 вес. % Ni (область НТРМ).

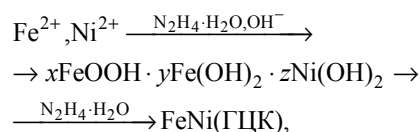
— Насыщение намагниченности (σ_n) наблюдается в относительно слабых полях (≈ 6 кЭ) и составляет 125 (Гс·см³)/г (максимальное значение).

— Величины σ_n несколько (незначительно) выше для составов фазовой области II (относительно области НТРМ) и в пределах её практически не зависят от соотношения Fe/Ni. Вблизи “левой” границы фазовой области II и в пределах фазовой области III достигнутая сходимость результатов ухудшается и картина в целом усложняется.

В общем, результаты рассмотрения магнитных свойств и коррозионной устойчивости наноразмерной системы Fe–Ni представляются нетривиальными. Работы в этих направлениях, а также в целом, в области синтеза НМКМ и изучения их свойств будут продолжены.

Выводы

1. Восстановление Fe^{2+} и Ni^{2+} из смесей водных растворов их солей в высокощелочных средах ($\text{pH} = 11–13$) при 80–90°C протекает по общей схеме:



с образованием в качестве промежуточного продукта наноразмерных сложных гидроксидов переменного состава, с решёткой типа брусита; монофазность его и соответствие отношений Fe/Ni таковым в восстанавливаемых растворах сохраняются в области 99,5 – 20 вес. % Ni.

2. Конечными продуктами восстановления сложных гидроксидов являются рентгенографически чистые наноразмерные фазы металлов. В области 99,5 – 55 вес. % Ni формируется НТРМ на основе ГЦК фазы никеля с соотношениями Fe/Ni, соответствующими таковым в сложных гидроксидах, промежуточное образование которых является условием формирования НТРМ. В области 55 – 20 вес. % Ni система двухфазна: Fe – Ni (ГЦК) – ОЦК фаза с параметрами α -Fe, содержащая в своём составе 22 – 24 вес. % Ni (предположительно, обладающая областью гомогенности Fe_{4,5}Ni). Составы со 100 – (78 – 76) вес. % Fe также двухфазны (α -Fe – Fe_{4,5}Ni), в которых наноразмерное железо окисляется уже в процессе синтеза.

3. Предложен (в первом приближении) фазовый портрет наноразмерной системы Fe – Ni в области 70 – 400°C.

4. Распределение металлических частиц Fe – Ni по размерам тримодальное, морфология их описывается в рамках трёхуровневой модели: кристаллиты размерами 5 – 15 нм агрегированы в сфероподобные агломераты I уровня размерами 100 – 200 нм, весьма компактные, с “нулевой” пористостью. Последние в свою очередь могут блокироваться в агломераты II уровня — рыхлые, произвольной формы образования микронных размеров. В области составов высоконасыщенных железом поверхность частиц металлов заблокирована окисно-гидроокисным покрытием с усреднённой (условной) толщиной 1 – 2 нм.

5. Поверхность рентгенографически чистых металлических составов содержит физически сорбированные H₂O (в основном), O₂ и CO₂ (следовые количества), а также островки гидроксидов, окислов и карбонатов. Рассмотрены типовые термостимулируемые поверхностные химические превращения этих включений.

6. Установлено, что полученные наноразмерные металлические порошки Fe – Ni, практически не содержащие диамагнитных включений, стабильные по размерам и форме частиц, являются исключительно магнитомягкими материалами, обладающими практически не зависящими от температуры (5 – 300 К) и слабо зависящими от состава значениями намагниченности насыщения (до 125 (Гс·см³)/г) в относительно слабых полях ($\approx$ 6 кЭ).

Литература

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2. Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
3. 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.
4. Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачев В.М., Додонов В.Г. Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель. Ползуновский вестник, 2008, № 3, с. 79 – 83.
5. Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Колмыков Р.П. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем. Перспективные материалы, 2008, Специальный выпуск № 6 (1), с. 249 – 254.
6. Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачёв В.М., Додонов В.Г., Колмыков Р.П. Наноразмерные металлы группы железа и их взаимные двухкомпонентные системы. Труды I Международного форума по нанотехнологиям “Роснано-2008”, М.: Роснано, 2008, т. 1, с. 759 – 761.
7. Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Левина В.В., Сидорова Е.Н. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием. Перспективные материалы, 2000, № 6, с. 87 – 92.
8. Gao N. S. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. J. Mater. Chem., 2003, v. 13, p. 1510 – 1513.
9. Fine Particles – Synthesis. Characterization and Mechanisms of Growth. Ed. by T. Sugimoto. Marcel Dekker, New York, 1996, 312 p.
10. Кубашевски О. Диаграммы состояний двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985, 184 с.
11. Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B. The Fe – Ni (Iron-Nickel) System. J. Phase Equilibria, 1991, v. 12, no. 3, p. 288 – 312.
12. Захаров Ю.А., Пугачёв В.М., Попова А.Н., Колмыков Р.П., Додонов В.Г., Романова О.В. Наноразмерные твёрдые растворы на основе металлов группы железа. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций. II Международный форум по нанотехнологиям “Роснано-2009”, с. 364 – 367.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 392.
14. Сверхгун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986, 280 с.
15. Dodonov V.G., Kristallogr Z. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data. Supplied issue, 1991, no. 4, p. 102.

Захаров Юрий Александрович — ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”, Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН (г. Кемерово), член-корреспондент РАН, профессор. Специалист в области физического и химического материаловедения наноразмерных материалов, твердофазных химических реакций. E-mail: zaharov@kemsu.ru.

Пугачёв Валерий Михайлович — ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области физической химии и рентгеноструктурного анализа.

Додонов Вадим Георгиевич — ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Попова Анна Николаевна — ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”, ведущий инженер кафедры ХТТ КемГУ; Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН (г. Кемерово), аспирант. Специалист в области химического материаловедения наноразмерных металлов.