

УДК 548:537.611.44

## ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ДИНАМИЧЕСКИМ КОМПАКТИРОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ “ЯДРО–ОБОЛОЧКА”

© 2016 г. Е. А. Денисова<sup>1</sup>, \*, Л. А. Кузовникова<sup>2</sup>, Р. С. Исхаков<sup>1</sup>,  
А. А. Кузовников<sup>3</sup>, И. В. Немцев<sup>4</sup>, В. К. Мальцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики имени Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск

<sup>2</sup>Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего профессионального образования  
“Иркутский университет путей сообщения”, Красноярск

<sup>3</sup>Закрытое акционерное общество “Импульсные технологии”, Красноярск

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск

\*E-mail: len-den@iph.krasn.ru

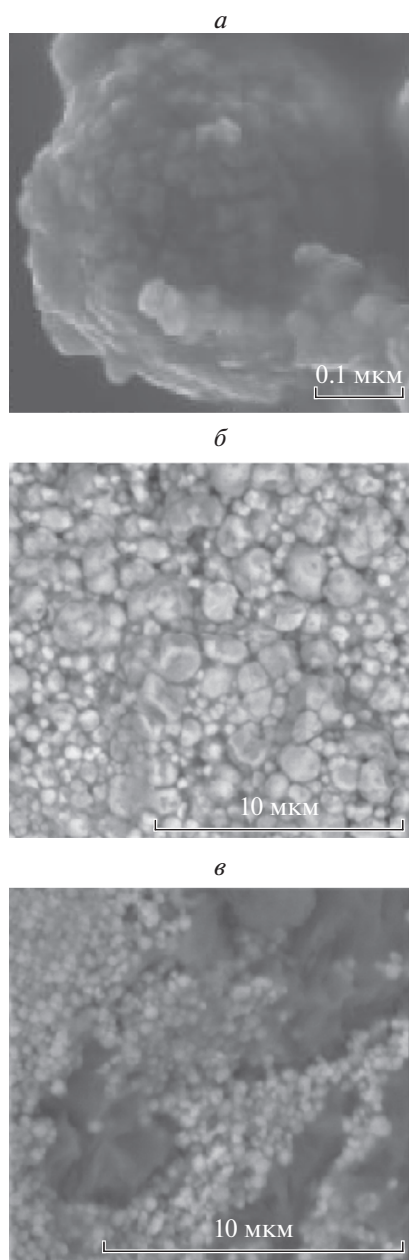
Методом динамического компактирования изготовлены объемные наноструктурированные композиционные материалы Co-P/Cu и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-P. Исходные частицы типа “ядро–оболочка” синтезированы методом химического осаждения. Исследованы структурные и магнитные характеристики композитов. Показано, что использование композиционных частиц позволяет получать однородные компакты с сохранением структуры и магнитных характеристик исходных порошков.

DOI: 10.7868/S0367676516110193

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время предметом наиболее интенсивных исследований в материаловедении являются материалы с неравновесной метастабильной структурой (наночастицы, наноструктурированные порошки и т.д.). Размер структурных блоков и их пространственное распределение по объему композита становится фактором, определяющим химические и физические свойства наноструктурированных материалов [1–3]. Получение массивных материалов, сохраняющих набор специальных физических свойств наночастиц, позволит существенно расширить их область применения. Наиболее освоенными являются технологии прессования в высоком вакууме, спекание под давлением, горячее изостатическое прессование, интенсивная пластическая деформация и высокотемпературная газовая экструзия [4–7]. Однако статическое компактирование порошков сопровождается рядом проблем. Холодное прессование не всегда позволяет получать плотные образцы. При горячем прессовании тяжело предотвратить рекристаллизацию и образование крупных пор на стадии высокотемпературной обработки. Один из эффективных способов получения объемных образцов – динамическое

компактирование. Синтез при воздействии ударных волн представляет интерес с точки зрения получения массивных материалов с фазами в метастабильном состоянии [8, 9]. Механическое воздействие ударной волны создает условия как для размельчения исходных веществ, так и для синтеза конечных продуктов. Энергию взрыва широко используют для осуществления фазовых переходов. После прохождения ударной волны происходит быстрое охлаждение материала, при этом стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации [10]. Наши исследования связаны с изучением возможности получения массивных наноструктурированных материалов методом динамического компактирования порошков с композиционными частицами “ядро–оболочка”: CoP/Cu и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co(P). Использование магнитоструктурных и магнитофазовых методов, ядерного магнитного резонанса наряду с традиционными дифракционными методами позволило получить дополнительную информацию как об исходных наноструктурированных материалах, так и о процессах, происходящих с материалом в процессе динамического компактирования.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения композиционных частиц порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  (а); прессовки, изготовленные методом динамического компактирования композиционных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  (б), смеси порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  (в). Темные области соответствуют областям  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве прекурсоров для динамического компактирования использовали порошки с композиционными частицами типа “ядро–оболочка”. В качестве ядра для образцов серии I использовали частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированные взрывным методом, со средним диаметром 370 нм. Оболочка из сплава  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  была получена мето-

дом химического осаждения, основанным на реакции восстановления металлов из водных растворов соответствующих солей, в качестве восстановителя использовали гипофосфит натрия. В случае серии II ( $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ ) $_{100-x}$ / $\text{Cu}_x$  были получены порошки Co-P с содержанием фосфора 12 ат. % (рис. 1а), находящиеся в аморфном состоянии, на которые затем была нанесена кристаллическая оболочка из меди различной толщины. В растворах химического меднения для нанесения медного покрытия на порошки Co-P в качестве восстановителя использовали формальдегид. Было установлено, что композиционные частицы имеют сферическую форму для всех исследуемых концентраций фосфора и меди, толщина слоя меди (в зависимости от ее содержания) изменялась от 0.05 мкм для порошков (Co-P) $_{80}$ / $\text{Cu}_{20}$  до 0.2 мкм для (Co-P) $_{10}$ / $\text{Cu}_{90}$ .

Объемные образцы были изготовлены методом динамического компактирования при плоской схеме прессования. Структуру, морфологию и фазовый состав компактов исследовали методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и ядерного магнитного резонанса. Спектры ЯМР снимали методом спинового эха. Измерения низкотемпературных и полевых зависимостей намагниченности выполняли на вибрационном магнетометре в области полей от 0 до 14 кЭ и температур 77–300 К. Резонансные характеристики измеряли на стандартном спектрометре ЭПА-2М (частота 9.2 ГГц). Были исследованы основные (намагниченность насыщения  $M_0$ , величина поля локальной анизотропии  $H_a$ ) и интегральные (коэрцитивная сила  $H_c$ , ширина линии ФМР –  $\Delta H$ ) магнитные характеристики полученных образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы после динамического компактирования представляют собой сплошные металлические пластины размером  $12 \times 7 \times 2$  мм без видимых трещин и пор. Для более детального анализа были изучены изломы компактированных образцов. На рис. 1 приведены РЭМ (растровый электронный микроскоп) изображения образцов серии I. При закреплении Co-P-частиц на поверхности диэлектрических гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на РЭМ-изображениях (рис. 1а) наблюдаются крупные частицы сферической формы с размером от 150 до 400 нм, малые наночастицы на поверхности крупных – размер от 20 до 50 нм. Как показали результаты EDX-анализа, использование композиционных частиц для динамического компактирования позволяет получать компакты с равномерным распределением компонентов по объему (рис. 1б). Для сравнения на рис. 1в приведено изображение компакта, полученного из смеси порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$

и  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ . Видно, что этот объемный материал характеризуется неоднородным распределением компонентов.

Результаты сравнительного анализа дифрактограмм исходных композиционных частиц обеих серий и компактов, изготовленных при  $P < 3.2$  ГПа, показывают, что существенных изменений структуры образцов в процессе динамического компактирования не наблюдается. Сплав  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  остается рентгеноаморфным в случае образцов серии I. Область когерентного рассеяния, оцененная по формуле Шерера, составляет 40 нм. Отметим, что дифрактограммы композиционных частиц и компактов  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$  практически совпадают с дифрактограммами чистой меди.

Для получения дополнительной информации об изменениях в ближайшем окружении атома Co, происходящих в процессе компактирования порошков серии II, был использован метод ЯМР-исследований. На рис. 2 представлены спектры ЯМР для исходного порошка  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{60}/\text{Cu}_{40}$  и объемного образца. Известно, что спектр ЯМР для чистого кобальта при комнатной температуре характеризуется двумя основными частотами: 213.3 МГц для ГЦК Co и 221 МГц для ГПУ Co. Замещение магнитного атома Co в ближайшем окружении из 12 соседей на немагнитные медь или фосфор приводит к появлению эквидистантных сателлитов. Наблюдаемая форма спектра ЯМР для композиционного порошка  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{60}/\text{Cu}_{40}$  указывает на наличие большого числа вариантов ближайшего окружения магнитоактивного атома и топологических неоднородностей в сплаве, что согласуется с результатами рентгеновской дифракции. Разложение спектра ЯМР исходного порошка показывает, что атомы Co характеризуются в основном ГЦК ближним окружением с одним и двумя немагнитными соседями (рис. 2а). После прохождения ударной волны наблюдается изменение вида спектра ЯМР: резонансные пики смещаются в сторону больших частот, теперь спектр описывается суммой линий, одна из которых соответствует чистому ГЦК-кобальту. Следует отметить, что в объемном образце структура ближнего порядка в ферромагнитной фазе наиболее близка к ГЦК-типу.

Исследование спектров ЯМР образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$  показало, что сплав  $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$  в нанокompозите гетерофазен для всех исследуемых концентраций фосфора (форма спектра ЯМР указывает на смесь ГЦК- и ГПУ-окружений Co). Установлено, что отношение количества атомов с ГПУ- и ГЦК-симметрией ближайшего окружения несколько различно для порошков и компактов, но основная часть атомов кобальта в обоих случаях характеризуется ГЦК-симметрией ближайшего окружения.

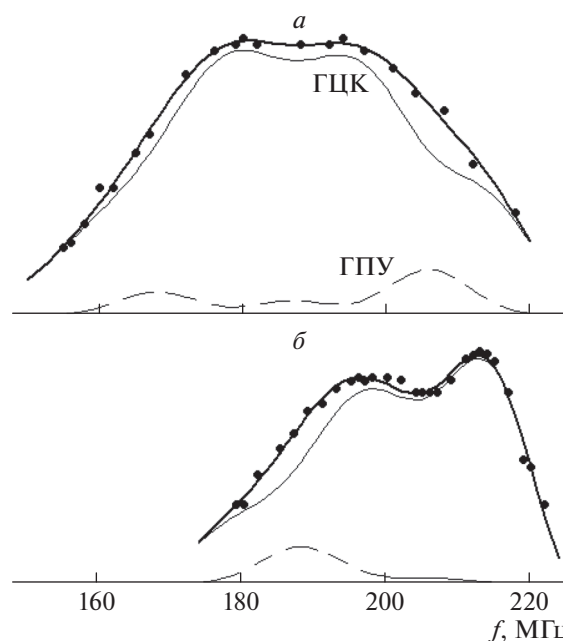


Рис. 2. Спектры ЯМР исходного композиционного порошка  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}/\text{Cu}$  (а), прессовки  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}/\text{Cu}$ , полученной методом динамического компактирования (б).

В области температур 77–300 К зависимость  $M(T)$  как для исходных композиционных порошков обеих серий, так и для компактов имеет характерный для ферромагнетиков вид, т.е. подчиняется закону Блоха  $M(T) = M_0(1 - BT^{3/2})$ , где  $B$  – константа Блоха. В случае образцов серии I в процессе компактирования величина намагниченности насыщения не изменяется и определяется соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  в исходных порошках. В случае серии II намагниченность насыщения убывает монотонно с увеличением концентрации меди в исходных частицах от 800 до 240 Гс в ряду концентраций меди от 0 до 70 ат. % и практически не изменяется при ударно-волновом нагружении. На рис. 3 представлены петли гистерезиса для исходного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  и объемного образца, полученного динамическим компактированием. Видно, что значение коэрцитивной силы в процессе компактирования практически не изменяется ( $H_c \sim 200$  Э), но за счет уменьшения диполь-дипольного взаимодействия компакт насыщается в меньших полях. В случае образцов серии II исходные порошки и компакты насыщаются в одинаковом поле, так как медная оболочка уменьшает диполь-дипольное взаимодействие между частицами порошка [11]. Обнаружено, что ударно-волновое нагружение вызывает сужение линии ФМР и незначительное уменьшение значений коэрцитивной силы для всех концентраций меди. Измерения кривых намагничивания  $M(H)$  в исследуемых образцах показали, что приближение намаг-

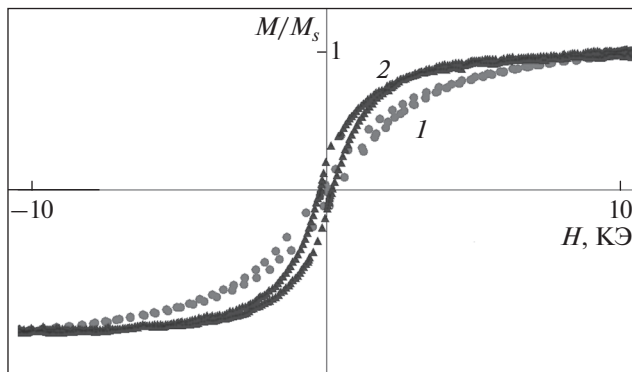


Рис. 3. Петли гистерезиса исходного композиционного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  (1) и объемного образца, полученного динамическим компактированием (2).

ниченности к насыщению в диапазоне от 1 до 3 кЭ осуществляется как  $M \sim H^{-\alpha}$ , где  $\alpha \approx 0.75$ . Эта зависимость указывает на то, что сплав Co-P находится в нанокристаллическом состоянии [12]. Высокополевая часть этих кривых ( $H > 5$  кЭ) удовлетворяет зависимости  $M(H) = M_0(1 - DH_a^2/H^2)$ . Последнее позволило вычислить величину поля локальной анизотропии  $H_a$ , характеризующее сплав Co(P). Обнаружено, что в случае образцов серии I прохождение ударной волны через образец приводит к уменьшению значения поля локальной анизотропии с 3.8 до 3 кЭ, что может быть результатом как снятия части внутренних напряжений, так и увеличения количества атомов кобальта с ГЦК-типом ближайшего окружения. В случае образцов серии II поле локальной анизотропии для всех концентраций меди уменьшается незначительно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом динамического компактирования получены объемные наноструктурированные композиционные материалы Co-P/Si и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-P}$  с та-

ким же значением намагниченности насыщения, как и у исходного порошка. Как в исходных порошках обоих составов, так и в компактах сплав  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  представляет собой гетерофазную систему, а именно: смесь фаз с ГЦК- и ГПУ-ближним порядком. Ударно-волновое нагружение в процессе компактирования образцов вызывает изменение отношения количества атомов с ГПУ- и ГЦК-симметрией ближайшего окружения. Установлено, что использование композиционных частиц “ядро–оболочка” в качестве исходного порошка для динамического компактирования позволяет получать образцы с равномерным распределением компонентов по объему.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, проект № 15-08-06673 и РФФИ – ККФН р-сибирь-а проект № 15-42-04171.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
2. Fan X., Mashimo T., Huang X. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 094432.
3. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1.
4. Лякишев Н.П., Калинин Б.А., Солонин М.И. // Бюллетень Международного общества металловедов. 2000. № 1. С. 22.
5. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Центр “Академия”. 2005. 192 с.
6. Rong C., Zhang Y., Poudyal N. et al. // Appl. Phys. Lett. V. 99. 2010. P. 102513.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
8. Chen K.H., Jin Z.Q., Li J. et al. // Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 1276.
9. Jin Z. Q., Li J., Thadhani N.N. et al. // AIP Conf. Proc. 2006. V. 845. Issue 1. P. 1157.
10. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 474.
11. Yaroslavitsev R., Komogortsev S., Chekanova L. et al. // Solid State Phenomena. 2015. V. 233–234. P. 629.
12. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Балаев А.Д., Чеканова Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. Вып. 6. С. 440.