

УДК 54.03, 538.995, 539.89

DOI: 10.15372/KhUR20180507

Модификация структуры и магнитных свойств композиционных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co(P)}$ в процессе механоактивации

Е. А. ДЕНИСОВА^{1,2}, Л. А. КУЗОВНИКОВА³, С. В. КОМОГОРЦЕВ^{1,2}, Р. С. ИСХАКОВ¹, И. В. НЕМЦЕВ⁴, Н. А. ШЕПЕТА²¹Институт физики им. Л. В. Киренского, Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, Красноярск (Россия)

E-mail: len-den@mail.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск (Россия)³Красноярский институт железнодорожного транспорта, Филиал ФГБОУ ВО ИргУПС, Красноярск (Россия)⁴Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, Красноярск (Россия)

Аннотация

Исследовано изменение структуры и магнитных свойств композиционных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co(P)}$ в процессе механоактивации в шаровой мельнице. Исходные частицы получены методом химического осаждения на гранулы Al_2O_3 кристаллической оболочки Co_{95}P_5 , характеризующейся гексагональной плотно упакованной структурой. Установлено, что порядок фазовых превращений в процессе механоактивации различен для частиц Co_{95}P_5 и композиционных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{95}\text{P}_5$. Использование композиционных частиц позволяет значительно уменьшить время механоактивации, необходимое для создания оптимального фазового соотношения α/β -кобальта в порошках. Уменьшение размеров зерен в процессе перемолта приводит к увеличению доли суперпарамагнитных частиц, достигающей 12 % при механоактивации в течение 75 мин. Как следствие, снижается намагниченность насыщения. Изменение магнитных свойств композиционных частиц в процессе перемолта коррелирует с модификацией структуры образцов. Величина поля локальной анизотропии определяется количеством гексагональной плотно упакованной фазы кобальта в образце и уменьшается с 8.4 до 3.8 кЭ при увеличении продолжительности механоактивации до 75 мин.

Ключевые слова: композиционные частицы, механоактивация, магнитные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Изготавливаемые методами порошковой металлургии керметы, представляющие собой однородно распределенные ферромагнитные частицы в оксидной матрице, привлекают внимание исследователей уникальным сочетанием магнитных и механических свойств: поглощение электромагнитного излучения, значительное магнитосопротивление, каталитические свойства с сохранением механических свойств оксидных керамик [1–3]. В по-

следние десятилетия особый интерес вызывают наноструктурированные материалы, чьи практически значимые характеристики могут быть улучшены благодаря высокой дисперсности (менее 100 нм) фаз и кристаллитов. Например, механические свойства (микротвердость, прочность) можно повысить, введя в оксидную матрицу наночастицы кобальта с определенным соотношением α/β -фаз [4, 5].

Традиционно керметы изготавливаются перемешиванием частиц металла и оксида с последующим прессованием и высокотемпе-

ратурным отжигом [6], что не гарантирует сохранения наноструктуры. Механическая активация (МА) и сплавление (МС) в высокоэнергетических мельницах – наиболее перспективные способы получения неравновесных структур в твердых телах, таких как аморфные и наноструктурированные сплавы, метастабильные пересыщенные твердые растворы и др. [7]. Однако для приготовления керметов механохимическим синтезом требуется длительное время (16–20 ч) обработки в высокоэнергетической мельнице-активаторе. Ранее мы предложили метод ускорения образования пересыщенного твердого раствора в системах с положительной энтальпией смешения посредством использования композиционных частиц ядро – оболочка в качестве исходных для процесса МС [8].

В данной работе применен аналогичный подход для достижения оптимального соотношения α/β -фаз кобальта при минимальной длительности обработки в мельнице. В отличие от обычного способа МА смеси порошков Al_2O_3 и $Co(P)$ с целью сокращения времени МА использованы композиционные частицы $Al_2O_3/Co(P)$.

Представлены результаты эволюции структуры и магнитных свойств композиционных частиц под воздействием интенсивной пластической деформации в ходе МА.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиционные частицы $Al_2O_3/Co(P)$, используемые в качестве исходных для МА, представляют собой ядро из гранул Al_2O_3 (50 мас. %), окруженное оболочкой из частиц сплава $Co_{95}P_5$. Гранулы Al_2O_3 со средним диаметром 370 нм синтезированы взрывным методом [5]. На их поверхность иммобилизованы частицы $Co_{95}P_5$ методом химического осаждения, основанном на реакции восстановления металлов из водных растворов соответствующих солей [9]. Раствор для осаждения оболочки из сплава на основе кобальта содержал источник ионов металла (25 г/л $CoSO_4$), комплексообразователь (90 г/л $Na_3C_6H_5O_7$), буферные добавки (42 г/л $(NH_4)_2SO_4$), восстановитель (50 г/л $NaPO_2H_2$); необходимый уровень pH поддерживался добавлением раствора $NaOH$. Для выявления

влияния Al_2O_3 на процесс МА из такого же раствора получали однородные порошки состава $Co_{95}P_5$.

Механоактивация проводилась в шаровой планетарной центробежной мельнице АГО-2У. Диаметр барабанов составлял 70 мм, объем рабочего пространства 150 см³. Барабаны и шары изготовлены из нержавеющей стали, массовое соотношение шары/порошок равно 20 : 1. Через определенные промежутки времени обработку прерывали и отбирали на анализ пробы материала.

Для определения атомной структуры сплавов, полученных в процессе МА данных порошков, проведены дифракционные исследования с использованием дифрактометра ДРОН-4 (CuK_{α} -излучение). Морфология частиц порошков изучена с помощью электронных микроскопов JEM-100С, Hitachi 3000 с энергодисперсионной приставкой. Информация о величине поля локальной анизотропии $H_A = 2K/M_S$ (либо о константе анизотропии K), а также о величине ориентационно выделенной области этой анизотропии $2R_C$ рассчитывалась из кривых намагничивания до насыщения $M(H)$ [8], измеренных на вибрационном магнитометре в интервале полей до 14 кЭ. Для оценки фазового состава ферромагнитного сплава использован метод, основанный на измерениях зависимостей намагниченности от температуры и внешнего поля [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения порошков показали, что исходные частицы имеют сферическую форму (рис. 1). Видно, что и механически обработанные порошки $Al_2O_3/Co_{95}P_5$ состоят из крупных частиц сферической формы диаметром 150–400 нм. На поверхности крупных частиц расположены малые сферические частицы; средний размер частиц $Co_{95}P_5$, иммобилизованных на поверхности гранул Al_2O_3 , равен 50 нм. В процессе МС сферические частицы порошков пластически деформируются, приобретая неправильную форму, крупные частицы разрушаются. Механообработка в течение 45 мин приводит к увеличению среднего размера частиц с 0.2 до 0.4 мкм с более широким распределе-

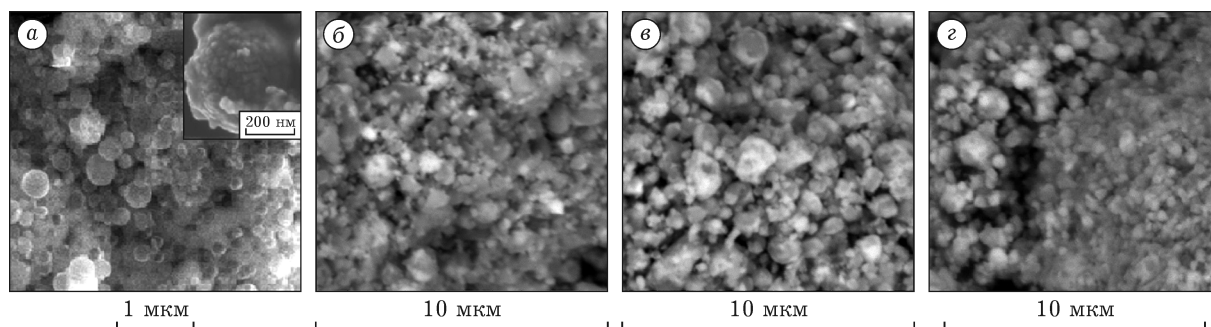


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных композиционных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{95}\text{P}_5$ (а) (на врезке изображена отдельная гранула Al_2O_3 с частицами Co_{95}P_5 , иммобилизованными на ее поверхности) и частиц после МА в течение 15 (б), 45 (в) и 75 мин (г).

нием частиц по размерам. При дальнейшей МА увеличивается доля частиц с размерами менее 100 нм. По данным энергодисперсионного анализа, каждая из частиц независимо от размера содержит и Al_2O_3 , и Co(P) .

На рис. 2 представлены спектры рентгеновской дифракции исходных порошков Co_{95}P_5 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{95}\text{P}_5$ и образцов после различного времени МА. Рентгенограммы композиционных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co(P)}$ и однородных порошков Co_{95}P_5 характеризуются набором рефлексов, свидетельствующих о гексагональной плотно упакованной структуре (ГПУ-Со) час-

тиц порошка. Уширение рефлексов с увеличением времени МА вызвано уменьшением размера зерна и повышением уровня микродеформаций. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что порошки Co_{95}P_5 в процессе механообработки (МО) претерпевают следующие трансформации: ГПУ Co(P) → ГЦК Co(P) → аморфное состояние → ГПУ Co(P) после 30, 60, и 90 мин перемолла соответственно. Перемол композиционного порошка также приводит к трансформации ГПУ → ГЦК-фаз кобальта (такую трансформацию неоднократно наблюдали другие авторы [11, 12]).

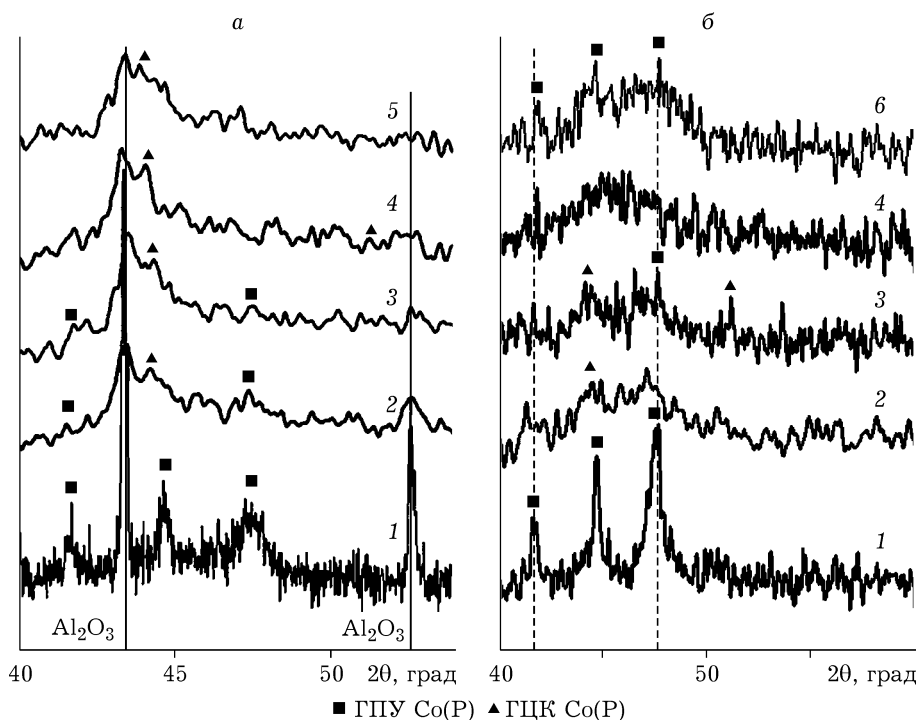


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{95}\text{P}_5$ (а) и Co_{95}P_5 (б): 1 – исходные, 2–6 – после МА в течение 15 (2), 30 (3), 60 (4), 75 (5), 90 мин (6).

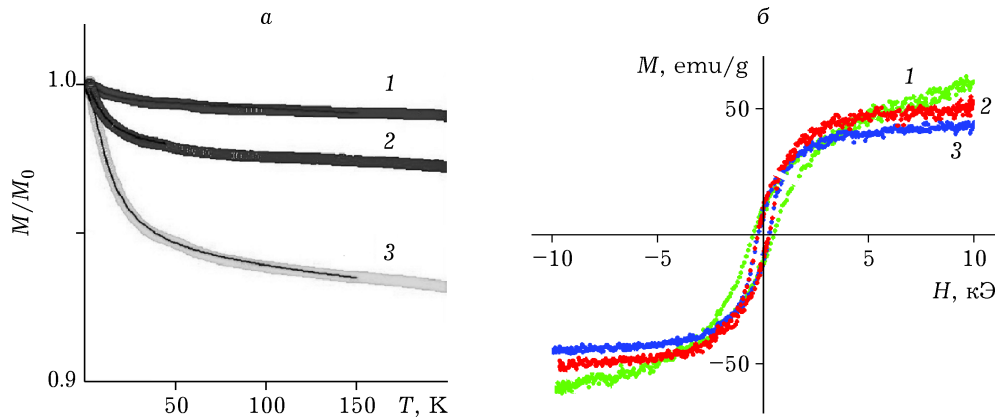


Рис. 3. Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности насыщения для исходных композиционных частиц (1) и после МА в течение 15 (2) и 75 мин (3).

В этих фазовых трансформациях в процессе МА композиционных частиц отсутствует стадия полной аморфизации сплава Co(P). По-видимому, твердые частицы Al_2O_3 препятствуют аморфизации.

На рис. 3 приведены полевые и температурные зависимости намагниченности насыщения. Ход температурной зависимости $M(T)$ хорошо описывается уравнением $M(T) = A(1 - BT^{3/2}) + CL(D/T)$ где $M(T)$ – намагниченность частиц $Al_2O_3/Co(P)$ при температуре T ; B – константа Блоха; $L(x)$ – функция Ланжевена; $A = M_f V_f$, $C = M_{sp} V_{sp}$ и D – подгоночные параметры. Первое слагаемое описывает вклад ферромагнитной фазы, второе – суперпарамагнитной (СПМ) фазы, состоящей из кластеров Co(P), не связанных обменным взаимодействием. По результатам подгонки увеличение времени МА от 15 до 75 мин приводит к возрастанию объемной доли СПМ-фазы с 2 до 12 %, т. е. возрастает число частиц с размером менее критического. По-видимому, именно с этим связано уменьшение намагниченности насыщения сплава Co(P) при увеличении продолжительности МА композиционных порошков $Al_2O_3/Co_{100-x}P_x$.

Исследование кривых приближения намагниченности к насыщению показало, что в области больших полей (>5 кЭ) для исходных порошков и образцов, подвергнутых МА, кривые намагничивания хорошо следуют закону Акулова ($\Delta M \sim H^{-2}$), а в меньших полях испытывают кроссовер ($\Delta M \sim H^{-0.5}$). Это позволило определить величину поля локальной

анизотропии H_a и размер области (радиус) ее пространственной корреляции R_c .

Обнаружено, что значение H_a уменьшается с 8.4 до 3.8 кЭ при увеличении продолжительности МА до 75 мин. Можно утверждать, что ход зависимости поля локальной анизотропии от времени перемолота определяется фазовым превращением высоко анизотропной ГПУ-фазы Co в ГЦК-фазу. Коэрцитивная сила в процессе МА уменьшается незначительно.

Все исследуемые образцы ферромагнитны. Следовательно, использование магнитоструктурных и магнитофазовых методов наряду с традиционными дифракционными методами позволит получить дополнительную информацию как об исходных порошках, так и о процессах, происходящих с материалом во время МА.

Однофазные сплавы Co(P) (ГПУ, ГЦК и аморфный) характеризуются практически не зависящими от состава определенными величинами константы Блоха B_i и поля локальной анизотропии $a_i H_{ai}$, (a_i – симметричный коэффициент). Для порошков гетерофазных сплавов может быть записана следующая система уравнений:

$$\begin{cases} x_{ГПУ} + x_{ГЦК} + x_A = 1 \\ B_1 x_{ГПУ} + B_2 x_{ГЦК} + B_3 x_A = B_{eff} \\ (a_1 H_{a1})^2 x_{ГПУ} + (a_2 H_{a2})^2 x_{ГЦК} + (a_3 H_{a3})^2 x_A = (a H_{a, eff})^2 \end{cases}$$

Ее решение позволит определить доли ГПУ, ГЦК и аморфной фаз для исследуемых порошков на основе сплава Co(P) [10]. Эволюция фазового состава смеси в процессе МА, рассчитанная на основании данных уравне-

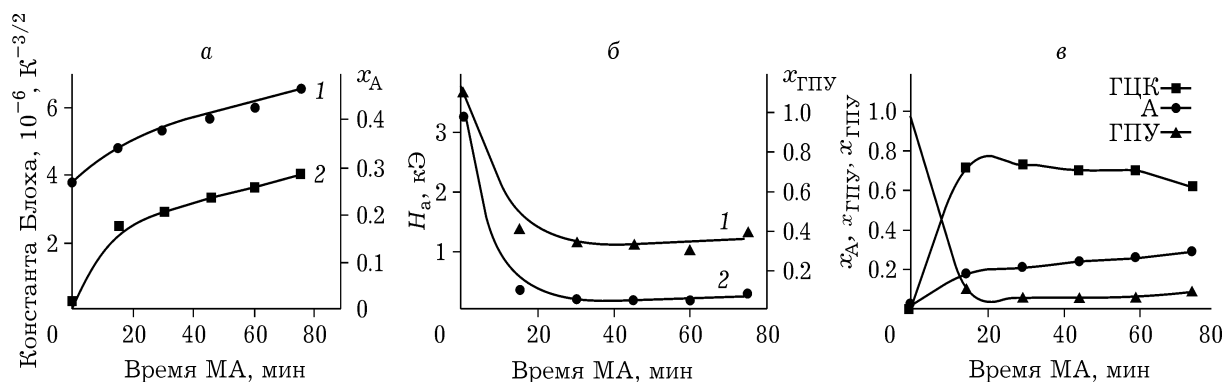


Рис. 4. Зависимости магнитных параметров от времени МА: а – константы Блоха и объемной доли аморфной фазы x_A ; б – поля локальной анизотропии H_a и объемной доли ГПУ-фазы $x_{\text{ГПУ}}$; в – фазового состава Co(P) (x_A , $x_{\text{ГПУ}}$, $x_{\text{ГЦК}}$ – объемные доли аморфной, ГПУ- и ГЦК-фазы соответственно).

ний, представлена на рис. 4, в. Исходный сплав Co(P) в случае композиционных частиц и однородных порошков практически полностью характеризуется ГПУ-структурой; содержание ГЦК-фазы не превышает 0.5 %. Все образцы после МА (даже в течение 15 мин) гетерофазные, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Доля ГПУ-фазы после 15 мин МА резко уменьшается до 14 %, далее остается практически постоянной. Содержание аморфной фазы при МА композиционных частиц увеличивается до 60 %.

На рис. 4, а, б попарно приведены зависимости константы Блоха и доли аморфной фазы (x_A), а также зависимости поля локальной анизотропии и доли ГПУ-фазы кобальта ($x_{\text{ГПУ}}$) от продолжительности МА. Видно, что характер этой зависимости определяется изменением доли аморфной фазы в композиционном порошке. Это согласуется с тем фактом, что константа Блоха аморфной фазы в несколько раз превышает этот показатель для кристаллических фаз. Наибольшим значением H_a характеризуется ГПУ-фаза сплава Co(P) . Качественное совпадение хода зависимостей $H_a(t)$ и $x_{\text{ГПУ}}$ указывает, что именно содержание ГПУ-фазы в Co(P) -оболочке влияет на величину H_a композиционного порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована модификация структуры и магнитных свойств композиционных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{95}\text{P}_5$ в процессе механической активации. Под воздействием пластической дефор-

мации сплав переходит в гетерофазное состояние: состоит из ГПУ-, ГЦК- и аморфной фаз Co(P) . В процессе МА значительно возрастает доля суперпарамагнитных частиц, за счет этого снижается намагниченность насыщения образцов. Фазовое превращение высоко анизотропной ГПУ-фазы кобальта в ГЦК-фазу в процессе МА композиционных частиц способствует значительному уменьшению поля локальной анизотропии сплава Co(P) .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Fujieda, S. Ikeda, S. Suzuki, T. Abe // J. Jpn. Inst. Met. 2002. Vol. 166 (3). P. 135.
- 2 Xiao J. Q., Jiang J. S., Chien C. L. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3749.
- 3 Andreev A. S., Tikhov S. F., Salanov A. N., Cherepanova S. V., Lapina O. B., Bolotov V. A., Yuriy Y., Sadykov V. A., d'Espinose de Lacaillerie J.-B. // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 702. P. 79.
- 4 Cha S. I., Hong S. H., Ha G. H., Kim B. K. // Int. J. Refractory Metals & Hard Mater. 2001. Vol. 19. P. 397.
- 5 Tai W., Watanabe T. // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. P. 5795.
- 6 USA Pat. No. 5462903, 1955.
- 7 Suryanarayana C. // Progr. Mater. Sci. 2001. Vol. 46, No. 1. P. 1.
- 8 Iskhakov R. S., Denisova E. A., Kuzovnikova L., Komogortsev S., Balaev A., Bondarenko G. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2008. Vol. 10. P. 1043.
- 9 Denisova E. A., Chekanova L. A., Iskhakov R. S., Bondarenko G. N. // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 17A340.
- 10 Chekanova L. A., Denisova E. A., Komogortsev S. V., Iskhakov R. S., Goncharova O. A. // The Physics of Metals and Metallography. 2013. Vol. 114, No. 2. P. 122–128.
- 11 Ignatchenko V. A., Iskhakov R. S., Popov G. V. // Sov. Phys. JETP. 1982. Vol. 55. P. 878.
- 12 Kuzovnikova L., Denisova E., Kuzovnikov A., Iskhakov R., Lepeshev A. // Solid State Phenomena. 2012. Vol. 190. P. 192.

