

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.1'3:54-165.2

**СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe–Cu МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ, ИХ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

© 2021 г. М. А. Уймин^{a, b, c}, С. П. Наумов^{a, b}, А. С. Конев^{a, b}, С. И. Новиков^a,
В. С. Гавико^{a, b}, А. С. Минин^{a, b}, Н. М. Клейнерман^a, А. Е. Ермаков^{a, b},
А. М. Мурзакаев^{b, d}, Е. А. Сизова^{c, e}, Д. В. Привалова^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cФедеральный научный центр биологических систем и агротехнологий РАН, ул. 9 Января, 29, Оренбург, 460000 Россия

^dИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

^eОренбургский государственный университет, пр. Победы, 13, Оренбург, 460000 Россия

*e-mail: mich.uym@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2020 г.

После доработки 19.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Осуществлен синтез нанопорошков бинарной системы несмешиваемых компонент Fe–Cu методом конденсации паров металла в газе. Исследованы структура и магнитные свойства нанопорошков различного состава, проанализированы мёссбауэровские спектры. Показано, что данный метод позволяет получить неравновесные твердые растворы Fe(Cu) и Cu(Fe), причем концентрация растворенных элементов зависит от режимов синтеза.

Ключевые слова: сплав FeCu, мёссбауэровская спектроскопия, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0015323021030153

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки металлов находят применение в различных областях – как катализаторы [1], в биомедицинских исследованиях при разработке новых методов терапии [2]. Делаются попытки использования наночастиц некоторых металлов как альтернативы ионным формам этих металлов при разработке оптимальных минеральных добавок в кормовой рацион животных и птиц [3]. Особый интерес как в прикладном, так и в фундаментальном аспекте могут представлять нанопорошки сплавов, находящиеся в неравновесных структурных состояниях. Одним из таких примеров являются сплавы на основе несмешиваемых компонент Fe–Cu. Выбор нами этой системы частично был связан с уже упомянутыми исследованиями в области разработки новой нанопорошковой формы кормовых микродобавок, в число которых входят и железо, и медь. С другой стороны, нанопорошки системы железо–медь представляют интерес и в научном отношении с точки зрения образования неравновесных растворов. Методы синтеза неравновесных фаз в системе Fe–Cu, описанные в литературе, можно разбить на 3 группы. К первой группе можно отнести плен-

ки, получаемые магнетронным распылением мишенной железа и меди. Свойства таких пленок описаны в работах [4, 5]. Основные выводы заключаются в том, что в пленках можно получить твердые растворы меди в железе (ОЦК-фаза) и железа в меди (ГЦК-фаза). Магнитный момент железа практически не изменяется, пока концентрация меди в ОЦК-фазе не достигнет 50–60%. Ферромагнитное упорядочение в фазе на основе меди, по утверждению авторов [4], не наблюдали при концентрации менее 10%, однако в работе [5] ферромагнитное упорядочение наблюдали даже при концентрации железа 5%. Возможно, пленки, исследованные в этой работе, содержали участки с локально более высокой концентрацией железа, чем средняя. Существенно большее количество работ (2 группа) было сделано с использованием механосинтеза [6–11]. Возможность формирования твердых растворов на основе ГЦК и ОЦК-фаз была также показана и для этого метода.

К 3 группе относятся работы, в которых исследуют аэрозольные порошки [12, 13], полученные методом, в котором пары металла конденсируются еще в газе и затем осаждаются на стенках камеры, либо на тканевом фильтре. Описание струк-

туры полученных порошков состава, близкого к эквивалентному, в работе [12] противоречиво. В начале авторы описывают структуру как железное ядро, покрытое частично медью, а также оксидами меди и железа, что объясняется распадом пересыщенного раствора при конденсации и охлаждении. Но в той же работе ниже приводятся доводы в пользу наличия меди в железном ядре, причем предполагается, что атомы меди диффундируют в железное ядро в процессе охлаждения. Последнее предположение кажется маловероятным с учетом диаграммы состояний. В более поздней работе [13] эти же авторы утверждают, что синтезированные ими порошки представляют собой частицы железа (ОЦК), причем на поверхности железных частиц имеется медная оболочка, а в промежуточном слое между оболочкой и ядром расположены еще более мелкие частички железа со структурой ГЦК. Предложенная модель структуры, в которой не предполагается растворения меди в железе и железа в меди, основана на рентгеноструктурных данных и результатах анализа мессбауэровских спектров. Нужно отметить, что набор параметров решетки ОЦК и ГЦК-фаз разных образцов в работе [13] не выявляет какой-то концентрационной зависимости, хотя параметр решетки ОЦК-фазы для всех образцов больше, чем параметр решетки массивного ОЦК-железа. Качество мессбауэровских спектров (соотношение сигнал/шум) недостаточно высоко, чтобы позволить решить задачу по определению концентрации меди в железе, поэтому авторы ограничиваются модельным подходом с использованием 2 секстетов, один из которых принадлежит обычному ОЦК-железу (ядро), а второй – гамма фазе железа в магнитоупорядоченном состоянии при комнатной температуре. Таким образом, мессбауэровские данные, по мнению авторов, также не дают оснований говорить о получении раствора меди в железе в аэрозольных порошках (Fe–Cu). Более того, подвергаются сомнению трактовки результатов других работ с использованием представлений о реализации твердых растворов Fe(Cu). Растворение железа в меди также не предполагается.

Отметим другое важное утверждение – о наличии ферромагнитной гамма-фазы. Указания на появление магнитоупорядоченной гамма-фазы в метастабильных состояниях в системе Fe–Cu в данной работе [13] и в работах P. Gorgia с соавторами [7, 8] являются наиболее интригующими. Стабилизация гамма-фазы железа при низких температурах обычно обеспечивается либо соответствующей подложкой в пленочных образцах, либо матрицей ГЦК–Cu в массивных образцах при выделении железа из раствора Cu(Fe) в процессе его распада. Однако, как правило, эта гамма-фаза при комнатной температуре не обладает магнитным порядком и испытывает переход в антиферромагнитное состояние при температуре

около 60–70 К. В упомянутых выше работах [7, 8, 13] предполагается, что в системе Fe–Cu может существовать гамма-фаза, магнитоупорядоченная при комнатной температуре. Авторы [8] полагают, что она характеризуется увеличенным объемом, приходящимся на атом Fe. Магнитный момент на атом железа предполагается равным не менее 2.5 магнетонов Бора, что на 13% больше момента железа в ОЦК-фазе. Эта экзотическая фаза появляется, по мнению авторов [8], в результате нагрева до 300–600°C порошков Fe–Cu, находящихся в метастабильном состоянии после механообработки.

В отличие от метода синтеза неравновесных растворов Fe(Cu) и Cu(Fe) с помощью механообработки, аэрозольные порошки уже непосредственно при синтезе проходят через высокотемпературные состояния. С учетом относительно высокой скорости охлаждения можно ожидать, что, если бы такая гамма-фаза возникала в процессе конденсации и охлаждения частиц, она могла бы сохраняться, по крайней мере, частично и при комнатной температуре, как предполагается в [13].

Итак, целью нашей работы было выяснение возможности получения неравновесных фаз в аэрозольных (или газофазных) нанопорошках системы Fe–Cu при различных технологических условиях их синтеза. Учитывая взаимную растворимость этих металлов в расплавах, было необходимо выяснить, обеспечивают ли экспериментальные условия газовой конденсации хотя бы частичное сохранение растворов на основе железа или на основе меди при охлаждении частиц порошка. Можно полагать, что в условиях, близких к равновесным (высокое давление газа-носителя и низкая скорость), или напротив, при создании неравновесных условий (в случае высоких скоростей потока газа и низких давлений газа, т.е. высоких скоростей охлаждения и меньшего размера частиц), будут формироваться разные структурные состояния в системе Fe–Cu. Общий подход к построению неравновесных диаграмм состояния с учетом внешних условий был развит нами в работе [14].

Другим аспектом мотивации нашей работы было то, что конденсация паров металла в газе в используемой нами установке позволяет получить слабо связанные частицы порошка, причем в значительном количестве (граммы) в отличие от конденсации на твердой подложке (первая группа), когда получаются пленки, непригодные для таких применений как, например, медико-биологические. Механосинтезированные порошки также не подходят для этих целей, поскольку частицы в этом методе получаются довольно крупными (доли мм).

Таблица 1. Содержание меди в мас. %, давление (P), скорость газа (V), средний размер частиц

Образец	Cu, %	P , торр	V , л/ч	d , нм
S1	37	600	80	76
S2	35	300	80	46
S3	35	150	130	34
S4	31	70	170	24
S5	16	600	80	57
S6	15	300	80	34
S7	10.5	150	130	29
S8	11.5	70	170	22

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошков. Газофазный метод синтеза нанопорошков заключается в следующем. В индукторе специальной конструкции с двумя секциями витков создается высокочастотное электромагнитное поле. Это поле обеспечивает одновременно удержание во взвешенном состоянии (левитацию) металлического образца, который служит затравкой, и разогрев этого образца до температур, существенно превышающих температуру плавления. Образующиеся при такой температуре пары металла уносятся в более холодную зону потоком газа-носителя (аргона). Охлаждение приводит к образованию наночастиц металла (конденсации) и их кристаллизации. Эти частички отделяются от газа-носителя на специальном тканевом фильтре. Регулируя давление газа-носителя и его скорость, можно изменять размер частиц. Расплавленная затравка непрерывно подпитывается порошком того же металла с регулируемой скоростью, что позволяет стабилизировать температуру капли и получать сравнительно однородный по размеру порошок в достаточных количествах. В качестве порошка-прекурсора использована механическая смесь субмиллиметровых порошков железа и меди в массовом соотношении 70 : 30 и 90 : 10.

Предварительно такую смесь компактировали и спекали при 700°C в вакууме, затем измельчали для получения фракции размером 0.4–0.6 мм. Особенность синтеза порошков системы Fe–Cu связана с тем, что медь испаряется существенно быстрее, чем железо. Если брать затравку того же состава, что и порошок-прекурсор, первые порции нанопорошка будут сильно обогащены медью. Чтобы исключить влияние этого фактора, использована затравка, состоящая только из железа. Как только температура капли достигала величины, при которой начинается испарение железа (2100 К), начинали подачу порошка в каплю. Температуру увеличивали до 2300 К и поддерживали на этом уровне в течение всего процесса. Таким образом, состав получаемого порошка становился очень близок к составу прекурсора. Оценки

скорости охлаждения можно провести в предположении, что частицы остывают от 2300 К до температуры, не повреждающей тканевый фильтр, т.е. не выше 500 К за время полета, определяемое скоростью прокачки газа-носителя. В использованных режимах синтеза это время составляло от 0.12 до 2.3 с, и скорость охлаждения таким образом была не меньше 760–14000 К/с. Отметим, что нижняя оценка скорости охлаждения в нашей установке несколько меньше, чем скорости, приводимые авторами [12]: 10^4 – 10^5 К/с. Скорость охлаждения влияет также и на размер частиц, как будет видно ниже. Итак, условия синтеза порошков Fe–Cu были выбраны таким образом, чтобы либо усилить термодинамический фактор (более равновесные условия синтеза, большой размер наночастиц), либо, напротив, создать неравновесные условия синтеза в системе Fe–Cu, когда можно ожидать появления метастабильного твердого раствора.

Было приготовлено 2 группы порошков – с содержанием меди около 30% (S1–S4, табл. 1) и около 10–15% (S5–S8). Условия синтеза и фактический состав порошков приведены в табл. 1.

Структурные исследования. Рентгеновские исследования проводили с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean Series 2 в медном излучении. Для обработки результатов использовали программное обеспечение HighScore. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе JEM 2100 (JEOL). Средний размер частиц определяли с помощью измерений удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) с использованием прибора Sorbi-M.

Для исследования особенностей структуры высокодисперсных систем, содержащих железо, эффективным методом является мессбауэровская спектроскопия [15, 16]. Мессбауэровские спектры несут информацию о локальной структуре таких сплавов на уровне 1–2 межатомных расстояний. Измерения проводили при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре SM1101M с использованием источника ^{57}Co в матрице Rh. Образцы готовили путем введения исследуемых порошков в раствор полистирола в толуоле с последующим испарением толуола. Калибровку шкалы скоростей осуществляли по α -Fe. Обработку полученных спектров проводили в программе Spectr-Relax. Магнитные измерения проводили на лабораторном вибромагнитометре в полях до 27.5 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Средний размер частиц уменьшается при уменьшении давления и увеличении скорости протекания газа-носителя (см. табл. 1), что характерно для метода конденсации в газе и обусловлено более быстрым выносом частиц из горячей зо-

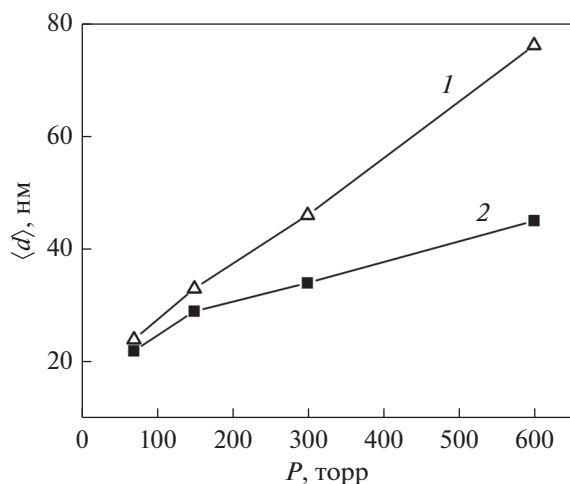


Рис. 1. Средний размер частиц в зависимости от давления в камере синтеза. 1 – группа образцов (S1–S4), 2 – группа (S5–S8).

ны вблизи испаряемой затравки. Надо учесть, однако, что для неоднородных систем, как в нашем случае, было бы некорректно приписывать средний размер частицам той или иной фазы. Чтобы упорядочить экспериментальные данные, мы в дальнейшем будем соотносить те или иные структурные или магнитные параметры с давлением газа, при котором они были получены, как это сделано на рис. 1.

На электронно-микроскопических снимках видны частицы сферической формы (рис. 2а). Иногда наблюдается предположительно аморфный оксидный слой на поверхности (рис. 2б).

Дифрактограммы нанопорошков (S1–S4) приведены на рис. 3. Наблюдается 2 основных системы линий, соответствующих ОЦК и ГЦК-фазам. Для образцов S2, S3 и S4 видна линия, соответствующая магнетиту или смешанному ферриту. Линии ГЦК-фазы гораздо более широкие, размер ОКР для нее составил (10–20) нм для всех режимов синтеза, в то время как размер ОКР ОЦК-фазы при уменьшении давления закономерно уменьшается от 70 нм (S1) до 10 нм (S4). Дифрактограммы образцов группы (S5–S8) выглядят похожим образом с тем отличием, что интенсивность рефлексов ГЦК меньше.

Для рассмотрения вопроса о наличии растворенных атомов меди в частицах на основе железа или атомов железа в частицах на основе меди важно проанализировать изменение параметров решеток обеих фаз. Эти параметры представлены на рис. 4 в зависимости от давления, при котором эти порошки были синтезированы.

Как видно из рис. 4, для большинства образцов наблюдается небольшое увеличение параметра ОЦК-фазы по сравнению с параметром мас-

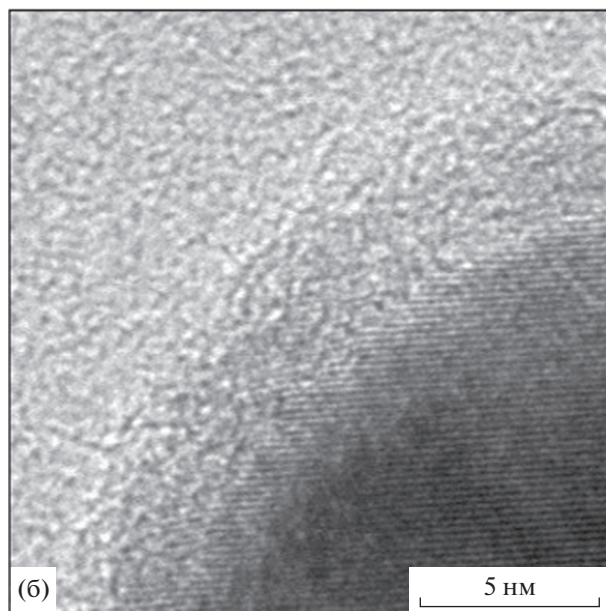
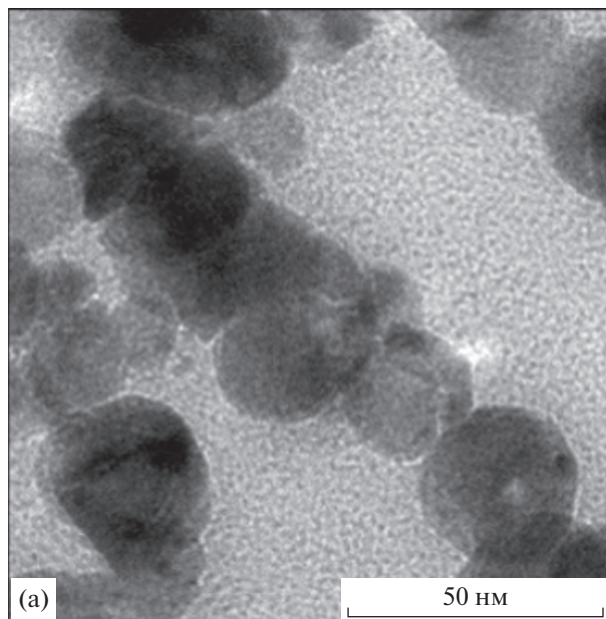


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок частиц порошка S2 (а) и S6 (б).

сивного ОЦК-железа 0.2866 нм. Сильнее всего увеличился параметр решетки для образца S2. Для ГЦК-фазы образцов S1, S2 и S3 также имеет место увеличение параметра решетки. Параметр решетки ГЦК-фазы для образца S4 близок к параметру ГЦК-Cu в массивном состоянии. Возможно, это связано с частичным окислением наиболее дисперсных порошков в процессе синтеза, что могло привести к оттоку атомов железа в оксидную фазу. Параметр ГЦК-решетки для образцов группы (S5–S8) не рассчитывали из-за низкой интенсивности линий ГЦК-фазы.

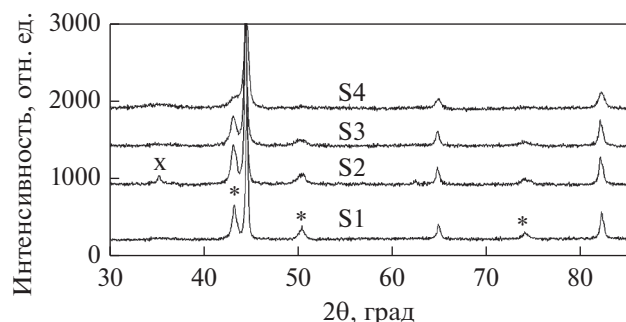


Рис. 3. Дифрактограммы нанопорошков (S1–S4) (*I*). Символом (*) отмечены рефлексы ГЦК-фазы, символом (x) – оксидная фаза со структурой шпинели, остальные рефлексы принадлежат ОЦК-фазе.

Анализ мёссбауэровских спектров. ^{57}Fe мёссбауэровские спектры двух из 8 исследованных образцов приведены на рис. 5.

При обработке спектров было выяснено, что каждый спектр удовлетворительно описывается суперпозицией четырех зеемановских секстетов (с шириной внешней линии секстета 0.26–0.27 мм/с) и уширенного парамагнитного пика (ширина 0.37–0.50 мм/с). Параметры сверхтонкого взаимодействия, а также относительные интенсивности подспектров, полученные при обработке, приведены в табл. 2. В спектрах образцов S2 и S4 наблюдается присутствие вкладов от оксидов железа: Fe_3O_4 (менее 5%) в S2 и FeO (порядка 3%) в S4. Данные вклады вычтены из спектров при нормировке относительных интенсивностей и не приводятся в табл. 2. Также в табл. 2 не приведены значения квадрупольных сдвигов, поскольку для всех обнаруженных подспектров в пределах погрешности обработки их значения мало отличаются от нуля.

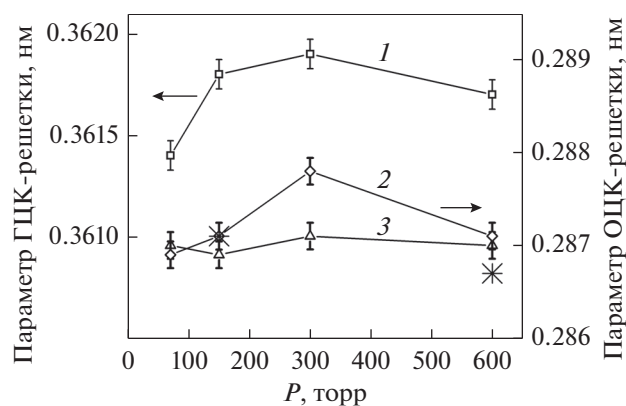


Рис. 4. Параметры решеток ГЦК (*1*) и ОЦК (*2*) фаз образцов группы (S1–S4) фаз и ОЦК фазы образцов (S5–S8) (*3*). Звездочками показаны параметры решетки ОЦК-Fe для нанопорошков, синтезированных без добавления меди.

Близость сверхтонких полей расщепленных подспектров к значению, характерному для $\alpha\text{-Fe}$, позволяет отнести эти вклады к атомам Fe, находящимся в различных локальных окружениях в ОЦК-решетке. Следует отметить, что параметры сверхтонкого взаимодействия атомов Fe, описываемых выявленными при обработке подспектрами, мало изменяются от образца к образцу, а изменяется лишь их относительная интенсивность.

Как видно из табл. 2, параметры сверхтонкого взаимодействия для первого секстета полностью совпадают с параметрами чистого $\alpha\text{-Fe}$. Поэтому он нами отнесен к атомам железа, не испытывающим влияние атомов меди в ближних координационных сферах. Сверхтонкое поле второго секстета отличается от первого на ~ 6 кЭ, в то время как сверхтонкое поле третьего и четвертого секстетов отличаются от первого приблизительно на 18 и 34 кЭ соответственно. Изомерный сдвиг второго подспектра мал и близок к нулю (как и у первого), а у второго и третьего – уже на порядок больше. Поскольку наиболее сильное влияние на параметры сверхтонкого взаимодействия оказывают атомы, находящиеся в первой координационной сфере резонансного атома, то исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие за-

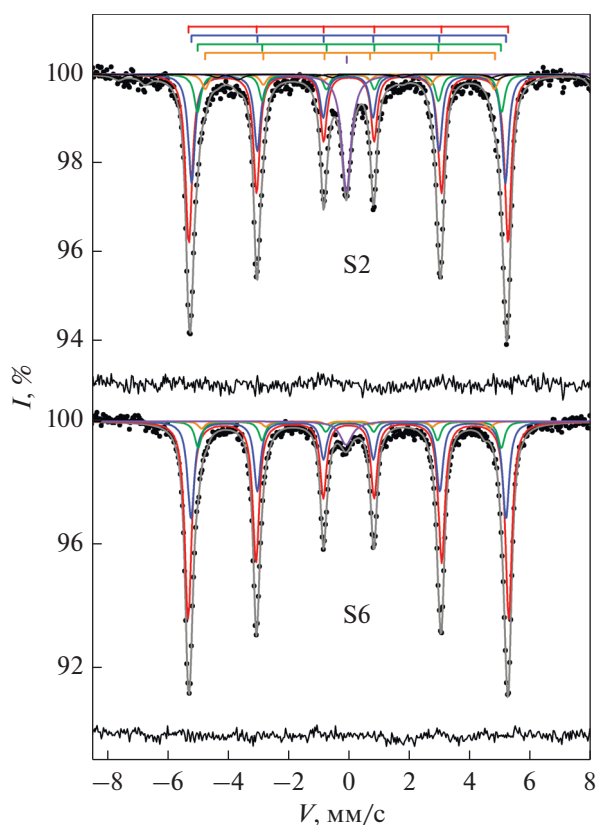


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры образцов S2 и S6 и их разложение на подспектры.

Таблица 2. Параметры сверхтонкого взаимодействия и относительные интенсивности подспектров. *H* – сверхтонкое поле, *I* – относительная интегральная интенсивность

	S1		S2		S3		S4	
	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %
1 секстет	329.3	55 ± 9	327.4	45 ± 9	329.5	64 ± 10	330.0	32 ± 9
2 секстет	323.1	31 ± 8	321.8	29 ± 8	323	24 ± 10	325.0	44 ± 9
3 секстет	310	9 ± 1	311.8	11 ± 1	313	8 ± 1	313.7	12 ± 1
4 секстет	295	2.6 ± 0.8	296	3.9 ± 0.5	295	0.3 ± 0.3	295	1.6 ± 0.6
Синглет	–	2.4 ± 0.4	–	11 ± 0.3	–	3.2 ± 0.4	–	10.4 ± 0.6
	S5		S6		S7		S8	
	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %
1 секстет	329.5	61 ± 7	328.8	58 ± 7	329.5	73 ± 11	331.5	76 ± 3
2 секстет	323.1	29 ± 7	323.0	29 ± 7	323	19 ± 10	323.9	21 ± 3
3 секстет	311	7 ± 1	310.9	7.9 ± 0.9	315	6.5 ± 0.9	310.9	1.8 ± 0.9
4 секстет	294	1.3 ± 0.5	290	2.1 ± 0.3	295	0.1 ± 0.5	295	0.0 ± 0.5
Синглет	–	1.5 ± 0.2	–	3.1 ± 0.3	–	1.5 ± 0.4	–	1.3 ± 0.4

ключения. (i) Второй подспектр относится к атомам железа, которые не имеют в первой координационной сфере атомов меди, но их сверхтонкое поле снижено влиянием атомов меди во второй, третьей и более дальних координационных сферах. (ii) Третий и четвертый подспектры относятся к атомам Fe, имеющим в ближайшем окружении один и два атома меди, соответственно. Данная модель была предложена ранее [10] для расшифровки спектров системы сплавов Fe–Bi.

Соотношение интенсивностей второго, третьего и четвертого секстетов для всех исследуемых образцов говорит о том, что порядка 3–5% меди внедряются в ОЦК-решетку, замещая атомы железа в ее узлах. Однако полученное нами соотношение интенсивностей отличается от того, что следовало бы ожидать в случае статистического распределения атомов меди в ОЦК-решетке железа. Это указывает на упорядочение атомов меди и формирование неоднородного твердого раствора.

Парамагнитный синглет с отрицательным значением изомерного сдвига, наблюдаемый в спектрах всех образцов, отнесен нами к атомам железа в ГЦК решетке меди. Данный пик соответствует атомами железа, находящимися в окружении не менее 6 атомов железа. В противном случае в соответствии с результатами работ [17, 18] в спектре наблюдались бы дублеты со значительным квадрупольным расщеплением, описывающие атомы железа с (1–5) соседними атомами железа в ближайшем окружении, либо синглет с изомерным сдвигом +0.22 мм/с, характеризующий изолированные атомы железа в решетке меди. Кластеризация атомов железа в меди и динамика этого процесса были изучены еще в 70-х годах прошлого

века [19, 20]. Поскольку в спектрах всех образцов парамагнитный пик значительно уширен, то данный подспектр описывает набор состояний атомов железа в ГЦК-решетке с различным числом атомов меди в ближайшем окружении, а не чистую фазу γ-Fe. Средняя концентрация железа в фазе Cu(Fe) была оценена, исходя из общей концентрации меди и железа в каждом образце и интенсивности синглетной линии, что дает относительную долю парамагнитных атомов железа. Мы учли частичный переход атомов меди в фазу Fe(Cu), приняв его равным 4% для всех образцов. Полученные значения концентрации железа в фазе Cu(Fe) составили от 4 до 21%. Учитывая значительную погрешность в определении этой концентрации, мы рассматриваем ее только как весьма приближенную оценку.

Таким образом, по данным ⁵⁷Fe мёссбауэровской спектроскопии можно сделать вывод, что образцы содержат:

области с атомами железа в ОЦК-решетке, не испытывающими влияние атомов меди. Доля таких областей в образцах (S5–S8) при прочих равных условиях больше, чем у образцов (S1–S4), что вполне закономерно, учитывая различие концентрации меди в этих группах);

области неоднородного твердого раствора меди в ОЦК железе со средним содержанием меди 3–5%;

кластеры атомов железа в ГЦК-решетке меди.

Изолированные атомы железа в фазе Cu(Fe) в нашем эксперименте не обнаружены.

Магнитные измерения. Кривые перемагничивания образцов S1 и S4 представлены на рис. 6. Они показывают насыщение в полях до 10 кЭ, что

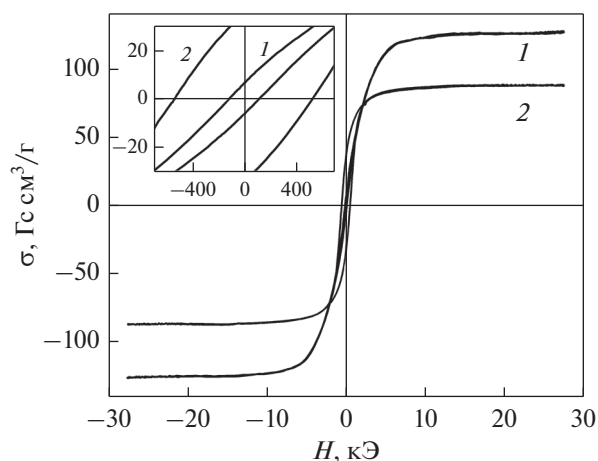


Рис. 6. Кривые перемагничивания образцов S1 (1) и S4 (2). На вставке масштаб по полю указан в эрстедах.

типично для ферромагнетиков с низкой анизотропией. Коэрцитивная сила растет от 117 Э для образца S1 до 535 Э для образца S4. Такая же тенденция имеет место в группе образцов (S5–S8), и она очевидно связана с уменьшением размера частиц на основе Fe (приближение к однодоменному состоянию). На рис. 7 приведены значения намагниченности насыщения каждого образца из групп (S1–S4) и (S5–S8), отнесенные к намагниченности, которой должна была бы обладать механическая смесь меди и железа с массовым соотношением, равным определенному для каждого образца (S1–S8). Отличия между экспериментальными значениями намагниченности насыщения и расчетными для смесей увеличиваются для образцов, полученных при меньших давлениях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменения параметра решетки ОЦК-фазы в группе образцов (S1–S4) относительно параметра ОЦК-Fe в массивном состоянии (см. рис. 3) составляют $(2–11) \times 10^{-4}$ нм. Примерно в этом же диапазоне происходят изменения параметра решетки фазы на основе ОЦК-Fe в образцах с концентрацией до 20% Cu, полученных распылением [3] и механосплавлением [4]. Отсутствие надежной концентрационной зависимости параметра ОЦК-Fe(Cu), а также отмеченный выше факт изменения параметра ОЦК-решетки и без добавления меди не позволяют использовать полученные нами параметры решетки для оценки концентрации меди в фазе ОЦК-Fe(Cu) наших образцов. Более уверенно говорить о наличии 3–5% меди в фазе Fe(Cu) можно на основании мёссбауровских данных. Таким образом, хотя возможность получения твердых растворов на основе железа в газофазных или аэрозольных нанопорошках системы Fe–Cu мы считаем подтвержденной, но да-

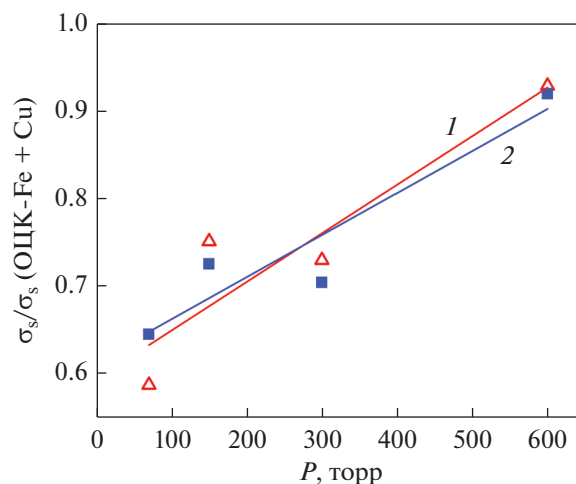


Рис. 7. Зависимость относительной намагниченности насыщения от давления газа в камере синтеза: 1 – для группы образцов (S1–S4), 2 – для группы образцов (S5–S8).

же при самых больших использованных нами скоростях охлаждения медь успевает в основном выйти из ОЦК-фазы.

Из рентгеновских данных следует, что в ГЦК фазе на основе меди растворено некоторое количество железа, так как наблюдается заметное увеличение параметра решетки (за исключением образца S4). Определить концентрацию численно не удастся, так как нет надежных зависимостей параметра ГЦК-фазы Cu(Fe) от концентрации железа. Как отмечено выше, концентрация железа в растворе Cu(Fe) согласно мёссбауровским данным может составлять до 20%. Разумеется, эти атомы железа не дают вклада в намагниченность насыщения образца, что снижает ее по сравнению с расчетом для механической смеси (см. рис. 7). Наименьшие отличия имеют место для образцов, полученных при давлении в камере синтеза 600 торр. Мы полагаем, что это говорит о меньшем количестве оставшегося железа в ГЦК-фазе при таких давлениях, то есть о движении системы к термодинамическому равновесию при уменьшении скорости охлаждения и увеличении размера частиц. Для давлений меньше 600 торр дефицит намагниченности составляет до 20–35% (см. рис. 7). Намагниченность частично снижется вследствие окисления, но для образцов, полученных при давлениях 150–600 торр, согласно рентгеновским данным, объем оксидов составил от 13% для образца S6 до единиц процентов или следовых количеств для остальных. Поэтому мы полагаем, что второй существенной причиной снижения намагниченности служит локализация атомов железа в областях на основе меди. Вероятно, это обусловлено существенно более низкой температурой кристаллизации меди по сравне-

нию с железом (1084 и 1539°C соответственно). После кристаллизации выделений на основе меди диффузионные процессы в ней идут уже не так быстро, как в фазе на основе железа сразу после ее кристаллизации, что позволяет сохранить более высокую концентрацию растворенного железа.

Ни рентгеноструктурные, ни мессбауэровские данные не свидетельствуют о наличии гамма-фазы чистого железа в синтезированных нанопорошках. По-видимому, можно предполагать только наличие пространственных флуктуаций концентрации железа в фазе Cu(Fe), которые могут приводить к появлению локальных окружений с 12 атомами железа в первой координационной сфере резонансного атома.

Принимая во внимание возможные биологические варианты применения нанопорошков Fe–Cu, мы сравнили реакционную способность этих порошков и нанопорошков железа без добавления меди. Для этого мы определили скорость растворения железа в 0,001 М растворе HCl. Измерения проводили *in situ* с помощью магнитных весов Фарадея. Намагниченность порошка в поле 10 кЭ прямо пропорциональна количеству ОЦК-Fe или ОЦК-Fe(Cu). Оказалось, что за 1 ч выдержки в таком растворе количество сохранившейся ОЦК фазы в порошках (S5–S6–S7–S8) уменьшилось на 35, 26, 29 и 36% соответственно. Для нанопорошка железа без меди, близкого по размеру частиц к S7, такое уменьшение составило только 12%. Можно полагать, что более высокая реакционная способность порошков Fe–Cu обусловлена именно бинарным составом частиц, либо оксидный слой на поверхности медных частиц, находящихся рядом с железными частицами, выступает в качестве окислителя железа, как отмечали в работе [5].

ВЫВОДЫ

При образовании частиц в процессе газофазного синтеза сплавов FeCu формируются области неоднородного твердого раствора Fe(Cu) с содержанием меди 3–5% и области Cu(Fe) с содержанием железа до 20%.

В соответствии с мессбауэровскими данными атомы железа в ГЦК-фазе Cu(Fe) образуют кластеры с более чем пятью атомами железа в первой координационной сфере.

Концентрация железа в фазе Cu(Fe) зависит от технологических параметров синтеза (давление и скорость прокачки буферного газа), по-видимому, через влияние скорости охлаждения – чем ниже давление и выше скорость потока, тем выше скорость охлаждения и выше концентрация железа.

Гамма-фаза железа при использованных режимах синтеза не образуется.

Работа была выполнена в рамках проекта РФ № 20-16-00078 (синтез, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический анализ, мессбауэровская спектроскопия, сравнение реакционной способности), а также в рамках госзадания Минобрнауки РФ по темам “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5 и “Сплавы” № АААА-А19-119070890020-3 (подготовка прекурсоров, химанализ и измерение магнитных свойств). Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herves P., Pérez-Lorenzo M., Liz-Marzán L.M., Dzubbiella J., Lu Y., Ballauff M.* Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: Model reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 17. P. 5577–5587.
2. *Evans E.R., Bugga P., Asthana V., Drezek R.* Metallic nanoparticles for cancer immunotherapy // *Mater. Today.* Elsevier Ltd, 2018. V. 21. № 6. P. 673–685.
3. *Fisinin V.I., Miroshnikov S.A., Sizova E.A., Ushakov A.S., Miroshnikova E.P.* Metal particles as trace-element sources: Current state and future prospects // *Worlds. Poult. Sci. J.* 2018. V. 74. № 3. P. 523–540.
4. *Sumiyama K., Yoshitake T., Nakamura Y.* Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe–Cu Alloys Produced by Vapor Quenching // *J. Physical Society of Japan.* 1984. V. 53. № 9. P. 3160–3165.
5. *Chien C.L., Liou S., Kofalt D., Yu W., Egami T., Watson T.J., McGuire T.R.* Magnetic properties of Fe_xCu_{100-x} solid solutions // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 5. P. 3247–3250.
6. *Yavari A.R., Desré P.J., Benamer T.* Mechanically driven alloying of immiscible elements // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. № 14. P. 2235–2238.
7. *Gorria P., Martínez-Blanco D., Blanco J.A., Hernando A., Garitaonandia J.S., Barquín L.F., Smith R.I.* Invar effect in fcc-FeCu solid solutions // *Phys. Rev. B—Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. V. 69. № 21. P. 1–5.
8. *Gorria P., Martínez-Blanco D., Blanco J.A., Pérez M.J., Hernando A., Barquín L.F., Smith R.I.* High-temperature induced ferromagnetism on γ -Fe precipitates in FeCu solid solutions // *Phys. Rev. B—Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. V. 72. № 1. P. 1–7.
9. *Ma E., Atzmon M., Pinkerton F.E.* Thermodynamic and magnetic properties of metastable Fe_xCu_{100-x} solid solutions formed by mechanical alloying // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 2. P. 955–962.
10. *Теплов В.А., Пилюгин В.П., Чернышов Е.Г., Гавико В.С., Клейнерман Н.М., Сериков В.В.* Образование неравновесных твердых растворов Fe–Cu и Fe–Bi при сильной пластической деформации и последующем нагреве // *ФММ.* 1997. Т. 84. № 3. P. 82–94.
11. *Teplov V.A., Pilugin V.P., Gaviko V.S., Chernyshov E.G.* Non-equilibrium solid solution and nanocrystal structure of Fe–Cu alloy after plastic deformation under pressure // *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter;*

- Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop. 1993. V. 68. № 6. P. 877–881.
12. *Shafranovsky E.A., Petrov Y.I., Casas L., Molins E.* Structure and composition of aerosol particles obtained on evaporation of a homogeneous FeCu(50.4 at %) alloy // Dokl. Phys. Chem. 2009. V. 429. № 2. P. 246–251.
 13. *Shafranovsky E.A., Petrov Y.I., Casas L., Molins E.* Structural and Mössbauer studies of aerosol FeCu nanoparticles in a wide composition range // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. № 10. P. 4913–4928.
 14. *Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б.* Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // Успехи физических наук. 2020. Т. 190. № 8. P. 785–810.
 15. *Larionova N.S., Nikonova R.M., Ul'yanov A.L., Mokrushina M.I., Lad'yanov V.I.* Deformation-Induced Structural-Phase Transformations during Mechano-synthesis of Fe–Fullerite in Toluene // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 9. P. 858–866.
 16. *Porsev V.E., Ul'yanov A.L., Dorofeev G.A.* Short-Range Order Evolution in Nanocrystalline Mechanically Activated Fe–Cr Alloys in the Process of Annealing // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. № 8. P. 783–790.
 17. *Sumiyama K., Yoshitake T., Nakamura Y.* Moessbauer effect of metastable bcc and fcc Fe–Cu alloys produced by vapor quenching. // Trans. Japan Inst. Met. 1985. V. 26. № 4. P. 217–224.
 18. *Campbell S.J., Clark P.E., Liddell P.R.* Distribution of nearest neighbour atoms in CuFe alloys. (Mossbauer spectra study) // J. Phys. F Met. Phys. 1972. V. 2. № 5. P. 113.
 19. *Campbell S.J., Hicks T.J.* Atomic short range order in CuFe alloys // J. Phys. F Met. Phys. 1975. V. 5. № 1. P. 27–35.
 20. *Clark P.E., Cadogan J.M., Yazxhi M.J., Campbell S.J.* Mossbauer studies of aging and precipitation in CuFe // J. Phys. F Met. Phys. 1979. V. 9. № 2. P. 379–391.