ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 62, № 3 ФИЗИКА 2019

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.373.826, 621.318.1 DOI: 10.17223/00213411/62/3/26

В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ[1], В.Б. БАЛАШОВ[1,2], И.Н. ЛАПИН[1], А.Э. СОКОЛОВ[3,4], В.Н. ЧЕРЕПАНОВ[1]

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ 5БДСР И 82К3ХСР*

Методами электронной микроскопии изучены размерные характеристики и морфология микрочастиц магнитомягких сплавов 5БДСР и 82К3ХСР и наночастиц, впервые полученных из этих сплавов импульсной лазерной абляцией в газе. Проведено сравнение магнитных свойств частиц в зависимости от размеров, состава и метода получения.

Ключевые слова: *магнитомягкие аморфные и нанокристаллические сплавы, 5БДСР, 82К3ХСР, микрочастицы, наночастицы, импульсная лазерная абляция, магнитные свойства.*

Введение

Мелкодисперсные магнитные материалы в последнее время находят все более широкое применение в различных технических [1, 2] и медицинских [3, 4] практических приложениях, экологии [5] и многих других областях. Так, в медицине интенсивно развиваются методы адресной доставки лекарств функционализированными магнитными наночастицами, магнитной гипертермии злокачественных образований, различных видов диагностики [6–9]. Интересные приложения магнитных частиц в технике связаны с магнитными жидкостями с изменяемыми реологическими свойствами [10], магнитной смазки трущихся деталей [11]. Интересные приложения магнитных частиц могут быть в оптике за счет изменения их поглощающих и преломляющих свойств. Это стимулирует поиск новых магнитных составов и структур, а также способов их получения, как химических [9, 12, 13], так и физических [14–16]. Одно из новых приложений магнитных материалов, в том числе магнитных жидкостей, – возможность управления излучением в ТГц-диапазоне, визуализация [17] и создание устройств (поляризаторов, аттенюаторов, детекторов и др.) со свойствами, управляемыми магнитным полем [18].

В качестве активных компонентов магнитных жидкостей интересны дисперсные материалы с высокой магнитной проницаемостью. К ним относятся, например, так называемые магнитомягкие сплавы на основе 3*d*-металлов. Одним из наиболее известных таких сплавов является нанокристаллический сплав «FENIMET», Hitachi [19] и материалы на его основе для разнообразных применений в электротехнике. Российскими аналогами таких сплавов с высоким значением магнитной восприимчивости являются сплавы АМАГ производства ПАО «Ашинский металлургический завод»: например, магнитомягкий нанокристаллический сплав 5БДСР (на основе железа) и магнитомягкий аморфный сплав 82К3ХСР (на основе кобальта). Так, магнитная проницаемость для 5БДСР $\mu \geq 40000$, а для 82К3ХСР $\mu \geq 100\,000$ [20].

В настоящей работе исследованы морфология и магнитные свойства микро- и наноразмерных частиц магнитомягких сплавов 5БДСР и 82К3ХСР. Для исследования использовались микронные частицы, полученные быстрым охлаждением расплава в струе инертного газа и размолом в шаровой мельнице, а наночастицы – импульсной лазерной абляцией объемной мишени в аргоне.

Объекты и методы исследования

Исходные материалы – магнитомягкий нанокристаллический сплав 5БДСР (на основе железа) и магнитомягкий аморфный сплав 82К3ХСР (на основе кобальта). Данные сплавы имелись в виде объемных заготовок цилиндрической формы, ленты, полученной литьем плоского расплава на охлажденную поверхность с последующей скоростной закалкой (ТУ-14-123-149-2009), и порошков, полученных при охлаждении расплава в инертной атмосфере. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа (ренгенофлуоресцентный спектрометр XRF 1800, «Shimadzu», Япония), сплав

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00268.

5БДСР содержит около 80 % железа, легирование бором 1–2 % и кремнием до 8 % обеспечивает аморфизацию, имеется еще более 10 функциональных легирующих элементов, из которых основные – Nb, Cu, Co, Mo, Ni. Соответственно сплав 82К3ХСР содержит до 80 % кобальта, аморфизирующие добавки бора и кремния и другие легирующие элементы – Ni, Cr, Fe, C и Ba. Исследования кристаллической структуры (рентгеновский дифрактометр XRD 6000, «Shimadzu», Япония) показали, что образцы действительно находятся преимущественно в аморфном состоянии с малоинтенсивными широкими рефлексами металлического железа и кобальта в нанокристаллическом состоянии соответственно для 5БДСР и 82К3ХСР.

Исходные порошки микронных частиц (МЧ) имели широкое распределение по размерам, поэтому они были предварительно фракционированы на калиброванных ситах. Для дальнейших экспериментов была выбрана фракция с минимальным размером 20–40 мкм. Лента из сплава 5БДСР была размолота на шаровой мельнице и далее фракционирована на калиброванных ситах, для исследований была взята фракция 20–40 мкм.

Наноразмерные порошки были получены методом импульсной лазерной абляции объемной мишени в газовой фазе (ИЛАГ) при атмосферном давлении. Мишень помещалась в цилиндрический реактор, через который прокачивался аргон со скоростью 6–10 мл/мин. Возбуждение осуществлялось сфокусированным длиннофокусной линзой (F = 500 мм) излучением Nd:YAG-лазера (1064 нм, 7 нс, 150 мДж, 20 Гц). Пучок вводился с торца реактора через полиэтиленовую мембрану. Синтез протекал в течение 8 ч, после чего собирался порошок наночастиц (НЧ), осевший на стенки реактора. Для ускоренного осаждения магнитных частиц к стенкам реактора с внешней стороны крепились постоянные магниты. Подробно методика синтеза и схема экспериментальной установки для синтеза нанопорошков ИЛАГ при атмосферном давлении рассмотрена в [21].

Морфология микропорошков исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH («Tescan», Чехия) без дополнительной пробоподготовки. Размерные характеристики нанопорошков исследовались на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700 («Hitachi», Япония), оснащенном сканирующей приставкой и энергодисперсионным спектрометром (EDS). Порошок диспергировался ультразвуком в этиловом спирте и наносился на медные сетки с аморфным полимерным покрытием.

Магнитные свойства порошков исследовались при помощи вибрационного магнитометра. Порошки смешивались с немагнитной основой и прессовались в цилиндрические таблетки. Методика эксперимента по исследованию магнитных свойств и описание экспериментальной установки приведены в [22].

Результаты и их обсуждение

СЭМ-микрофотографии, характеризующие размеры микрочастиц и морфологию их поверхности, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что частицы, полученные при быстром охлаждении расплава в струе аргона, имеют преимущественно правильную сферическую форму как для 5БДСР, так и для 82К3ХСР (рис. 1, *а*, *б*), в то время как порошок, полученный в шаровой мельнице, состоит из ограненных частиц различной формы (рис. 1, *в*). Фракционирование при помощи калиброванных сит достаточно хорошо ограничивает диапазон размеров, особенно для сферических порошков. Для порошка, полученного в мельнице, наблюдается некоторое количество и более крупных частиц.

Исследование морфологии наночастиц, полученных ИЛАГ в среде аргона (рис. 2), показывает, что в образцах имеются крупные сферические частицы до 100 нм для 5БДСР и до 200 нм для 82К3ХСР, однако их количество незначительно (рис. 2, *а*, *б*). Большинство частиц крайне мелкие и имеют размер до 10 нм для 5БДСР и 15–25 нм для 82К3ХСР (рис. 2, *в*, *г*). В общем случае наночастицы 5БДСР мельче, чем частицы образца 82К3ХСР.

Микроанализ пространственного распределения элементов в пробе наночастиц (по Fe, Si, Nb, Cr, Co для 5БДСР и по Co, Fe, Si, Cr для 82К3ХСР) показал, что элементы равномерно распределены в пробе и соответствуют распределению частиц на микрофотографии. Это говорит о сохранении состава в образце. Вместе с тем в обоих образцах присутствует значительное количество кислорода. Это связано с окислением наночастиц после того, как их извлекли из реактора. Интересно, что более сильно окислился образец 82К3ХСР на основе кобальта, несмотря на более крупные частицы.

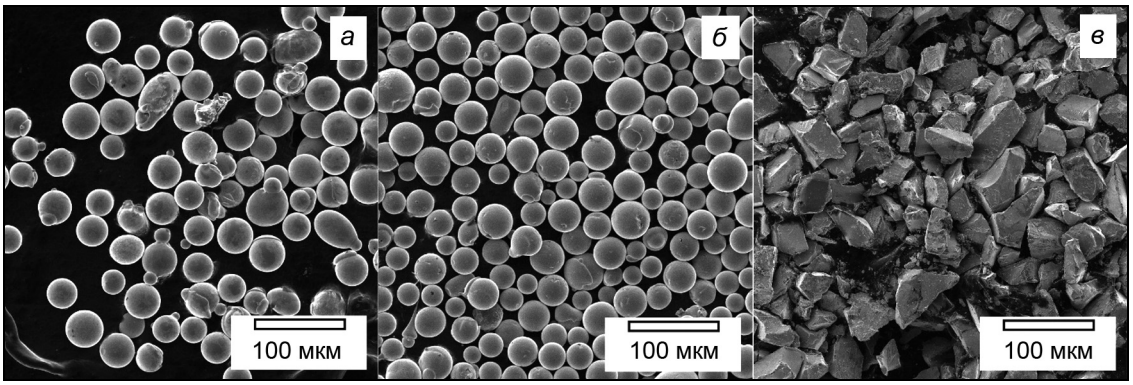

Рис 1. СЭМ-микрофотографии фракционированных (20–40 мкм) микрочастиц 5БДСР (*а*) и 82К3ХСР (*б*), полученных охлаждением в струе аргона, и порошка 5БДСР, размолотого из ленты в шаровой мельнице (*в*)

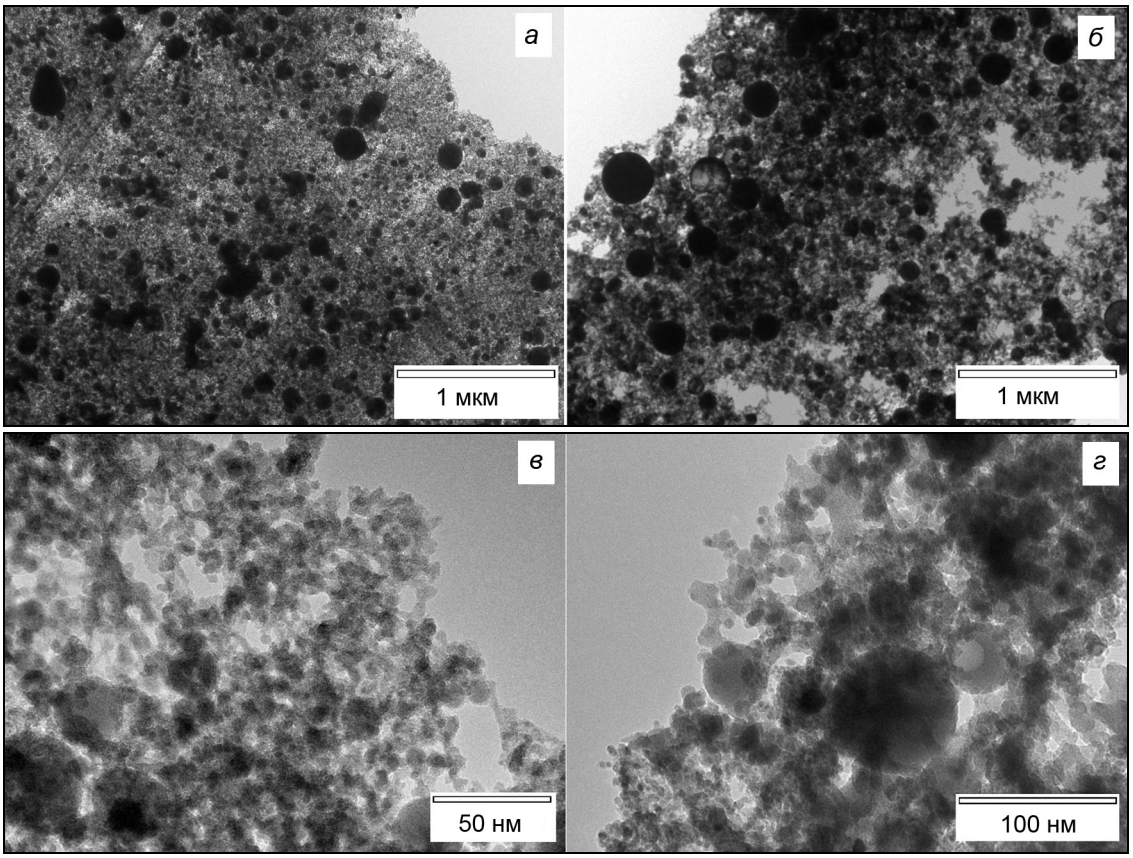

Рис. 2. Обзорные и детальные ПЭМ-изображения наночастиц 5БДСР (*а*, *в*) и 82К3ХСР (*б*, *г*), полученных импульсной лазерной абляцией в среде аргона

Результаты исследования магнитных свойств порошков при комнатной температуре приведены в таблице и на рис. 3. Наибольшей намагниченностью насыщения из исследованных образцов обладают МЧ 5БДСР (140 ЭМЕ/г) вне зависимости от способа их приготовления. При этом у МЧ 5БДСР, полученных в шаровой мельнице, самая маленькая коэрцитивная сила из всех исследованных частиц (таблица). У МЧ сплава 82К3ХСР остаточная намагниченность более чем в 3 раза меньше, чем у 5БДСР. Узкая петля гистерезиса и незначительная коэрцитивная сила при комнатной температуре позволяет отнести все исследованные МЧ к магнитомягким.

При переходе к НЧ у 5БДСР и 82К3ХСР намагниченность насыщения падает примерно в 14 раз. При этом коэрцитивная сила для 5БДСР возрастает, а для 82К3ХСР остается на том же уровне. Изменения связаны как с кардинальным уменьшением размера частиц, так и с их окислением.

Для примера в таблице приведены магнитные характеристики наночастиц магнетита Fe_3O_4, полученных импульсной лазерной абляцией (ИЛА) мишени железа в воде и воздухе при близких

условиях лазерного воздействия на мишень. У НЧ магнетита в 1.5–2 раза больше величина намагниченности насыщения, при этом у НЧ 5БДСР и 82К3ХСР самая маленькая остаточная намагниченность – в 4–4.6 раза меньше, что позволяет считать их, как и МЧ, магнитомягкими.

Магнитные характеристики (коэрцитивная сила H_c, намагниченность насыщения M_s и остаточная намагниченность M_r) исследованных порошков МЧ и НЧ магнитомягких сплавов и НЧ оксида железа

№	Образец	H_c, Э	M_s, ЭМЕ/г	M_r, ЭМЕ/г
1	5БДСР, МЧ распыление в Ar	52	140	3.2
2	82К3ХСР, МЧ, распыление в Ar	110	30	2.3
3	5БДСР, мельница	18	140	1.4
4	5БДСР, НЧ, ИЛАГ, Ar	108	10	0.6
5	82К3ХСР, НЧ, ИЛАГ, Ar, НЧ	100	9	0.6
6	Fe_3O_4 (магнетит), НЧ, ИЛАГ, Air [15]	100	20	2.8
7	Fe_3O_4 (магнетит), ИЛА, НЧ, H_2O [15]	145	15	2.5

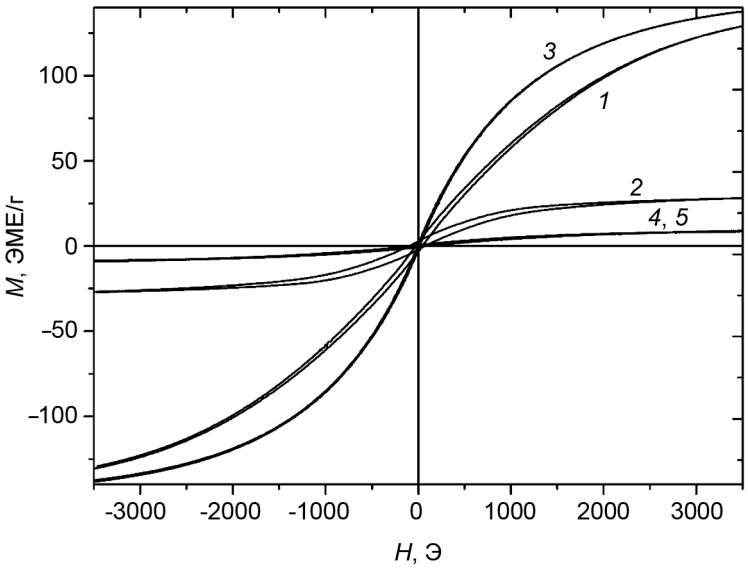

Рис. 3. Зависимость намагниченности исследованных порошков от напряженности приложенного магнитного поля: кр. *1* и *2* – МЧ 5БДСР и 82К3ХСР соответственно, полученные распылением расплава в аргоне; кр. *3* – МЧ 5БДСР, полученные в шаровой мельнице; кр. *4* и *5* – НЧ 5БДСР и 82К3ХСР соответственно, полученные ИЛАГ в аргоне

Заключение

В работе впервые получены наночастицы при импульсной лазерной абляции магнитомягких сплавов 5БДСР и 82К3ХСР, проведено исследование их морфологии и магнитных свойств в сравнении с микронными частицами этих материалов и наночастицами магнетита, также полученными импульсной лазерной абляцией. Установлено, что НЧ, полученные при ИЛАГ 5БДСР и 82К3ХСР, окисляются после извлечения из реактора. Как магнитоактивные материалы они имеют наименьшую намагниченность насыщения и коэрцитивную силу. Для установления природы магнитных свойств и определения перспективных областей использования нано- и микрочастиц 5БДСР и 82К3ХСР планируется продолжить исследование состава и структуры частиц, а также их магнитных характеристик при различных температурах.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института физики им. Л.В. Киренского М.В. Волочаеву за измерения на просвечивающем электронном микроскопе и Д.А. Великанову за измерение на вибрационном магнетометре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Vicente J., Klingenberg D.J., and Hidalgo-Alvarez R. // Soft Matter. – 2011. – V. 7. – P. 3701–3710.
2. Ungerbock B., Fellinger S., Philipp Sulzer, et al. // Analyst. – 2014. – V. 139. – No. 10. – P. 2551–2559.
3. Ito A., Shinkai M., Honda H., and Kobayashi T. // J. Bioscie. Bioengineer. – 2005. – V. 100. – No. 1. – P. 1–11.
4. Guo T., Lin M., Huang J., et al. // J. Nanomater. – 2018. – V. 2018. – Art. ID 7805147. – 8 p.
5. Orbell J.D., Dao H.V., Ngeh L.N., and Bigger S.W. // The Environmentalist. – 2007. – V. 27. – No. 1. – P. 175–182.
6. Banobre-López M., Teijeiro A., and Rivasa J. // Rep. Pract. Oncol. Radiother. – 2013. – V. 18. – No. 6. – P. 397–400.
7. Bente K., Weber M., Graeser M., et al. // IEEE Trans. Med. Imag. – 2015. – V. 34. – No. 2. – P. 644–651.
8. Takamura T., Ko P.J., Sharma J., et al. // Sensors. – 2015. – V. 15. – No. 6. – P. 12983–12998.
9. Mosayebi J., Kiyasatfar M., and Laurent S. // Adv. Healthcare Mater. – 2017. – V. 6. – Art. ID 1700306. – 80 p.
10. Bossis G., Lacis S., Meunier A., and Volkova O. // JMMM. – 2002. – V. 252. – P. 224–228.
11. Shi X., Huang W., and Wang X. // Lubrication Sci. – 2017. – V. 30. – No. 2. – P. 73–82.
12. Kudr J., Haddad Y., Richtera L., et al. // Nanomater. – 2017. – V. 7. – No. 9. – Art. ID 243. – 29 p.
13. Zhuravlev V.A., Itin V.I., Minin R.V., et al. // J. Alloys Comp. – 2019. – V. 771. – P. 686–698.
14. Kotov Y.A. // J. Nanopart. Res. – 2003. – V. 5 – No. 5. – P. 539–550.
15. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., et al. // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 467–468. – P. 402–410.
16. Светличный В.А., Шабалина А.В., Лапин И.Н. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 12. – С. 30–34.
17. Zhang R., Zhang L., Wu T., et al. // Opt. Exp. – 2016. – V. 24. – No. 8. – P. 7915–7921.
18. Shalaby M., Peccianti M., Ozturk Y., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 105. – Art. ID 151108. – 3 p.
19. Rubinstein M., Harris V.G., and Lubitz P. // JMMM. – 2001. – V. 234. – P. 306–312.
20. Карасев В.В., Макаров В.А., Филиппов А.Е., Маркин В.В. // Электротехника. – 1994. – № 4. – С. 51–55.
21. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., et al. // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 462. – P. 226–236.
22. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., et al. // Appl. Phys. A. – 2017. – V. 123. – No. 12. – Art. ID 763. – 8 p.

Поступила в редакцию 15.10.18.

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
[2] АО «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов», г. Томск, Россия
[3] Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия
[4] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Светличный Валерий Анатольевич, к.ф.-м.н., зав. лабораторией, e-mail: v_svetlichnyi@bk.ru;
Балашов Владимир Борисович, инженер-технолог АО НИИПП, мл. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: drigalkin53@mail.ru;
Лапин Иван Николаевич, науч. сотр., e-mail: 201kiop@mail.ru;
Соколов Алексей Эдуардович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ИФ СО РАН, доцент СФУ, e-mail: alexeys@iph.krasn.ru;
Черепанов Виктор Николаевич, д.ф.-м.н., зав. кафедрой, e-mail: vnch@phys.tsu.ru.