

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36>**ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ**

Научная статья

**Мирошниченко Л.Г.<sup>1</sup>, Лялько Е.С.<sup>2</sup>, Руссков П.С.<sup>3,\*</sup>**<sup>1,2,3</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, Новочеркасск, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (russkov.petro[at]gmail.com)

**Аннотация**

Целью данной работы являлось получение нитевидных кристаллов железо-кобальтового сплава, получаемых электролизом в двухслойной ванне и изучение их магнитных свойств. Были отработаны условия электролиза, позволяющие получать частицы заданных формы, структуры и размеров с определенным соотношением компонентов. В результате исследований установлена возможность получения в зависимости от условий процесса трех типов частиц – дендритных нитевидных, дендритных и одноосных нитевидных. Определен дисперсный состав получаемых порошков и распределение нитевидных частиц по диаметрам. Изучено влияние размеров частиц и формы частиц на магнитные свойства порошка сплава. Установлен диапазон диаметров поперечного сечения, отвечающих однодоменному состоянию частиц сплава.

**Ключевые слова:** двухслойная ванна, железо-кобальтовый сплав, магнитные свойства.**PRODUCTION OF IRON-COBALT ALLOY FILAMENTARY CRYSTALS BY ELECTROCHEMICAL METHOD AND A STUDY OF THEIR MAGNETIC PROPERTIES**

Research article

**Miroshnichenko L.G.<sup>1</sup>, Lyalko Y.S.<sup>2</sup>, Russkov P.S.<sup>3,\*</sup>**<sup>1,2,3</sup> South Russian State Polytechnic University (NPI) named after M. I. Platov, Novocherkassk, Russian Federation

\* Corresponding author (russkov.petro[at]gmail.com)

**Abstract**

The aim of this work was to obtain filamentous crystals of iron-cobalt alloy produced by electrolysis in a double-layer bath and to study their magnetic properties. The conditions of electrolysis allowing to obtain particles of a given shape, structure and size with a certain ratio of components were elaborated. As a result of the studies, the possibility of obtaining three types of particles – dendritic filamentary, dendritic and uniaxial filamentary – depending on the process conditions was established. The disperse composition of the obtained powders and the distribution of filamentous particles by diameters were determined. The influence of particle size and particle shape on the magnetic properties of the alloy powder was studied. The range of cross-sectional diameters corresponding to the single-domain state of alloy particles was established.

**Keywords:** double layer bath, iron-cobalt alloy, magnetic properties.**Введение**

Порошки наночастиц переходных металлов в последнее время вызывают особый интерес [1]. Наноразмерная система железо-кобальт, относящаяся к этой группе весьма актуальна в силу перспективности своего применения в самых различных сферах: спинтроники, микроэлектроника, электротехнике, биологии и т.д. [2].

Нитевидные кристаллы (НК) имеют, как и монокристаллы, упорядоченную кристаллическую структуру практически по всей длине нити [3], структура и форма которых определяют ряд их особенностей и отличительных свойств [4]. При определенных размерах получаемые частицы становятся однодоменными, превращаясь в маленький магнит [5]. Это связано с тем, что при уменьшении размера частиц поверхностная энергия доменов возрастает настолько, что энергетически более выгодным состоянием становится однодоменное [6]. Поэтому НК системы железо-кобальт могут находить большое применение при изготовлении электронных устройств систем хранения и записи информации, при изготовлении магнитных жидкостей и т.п.

Электролизом в двухслойной электролитической ванне (ДСВ) на вращающемся катоде, в зависимости от условий, возможно получение ультратонких порошков с частицами, существенно различающимися по форме и размерам. В связи с этим целью данной работы было определение состава и концентрации верхнего и нижнего слоёв ДСВ и других технологических параметров процесса для получения НК Fe-Co сплава, а в дальнейшем исследование его магнитных характеристик.

**Методы и принципы исследования**

Для получения анизотропных нанокристаллов Fe-Co сплава использовалась двухслойная электрохимическая система двухслойной ванны, которая содержала два несмешивающихся слоя: нижний слой состоял из водных солей выделяемых металлов (железа и кобальта) и верхний слой из олеиновой кислоты, играющей роль поверхностно-активного вещества (ПАВ), в органическом растворителе (октане). Электролит для нижнего слоя ДСВ готовился растворением хлористых солей железа и кобальта в необходимом количестве воды. Концентрация электролита определялась суммарным содержанием этих солей и варьировалась в зависимости от целей исследования в пределах 5

– 400 г/л. Содержание ионов кобальта в электролите нижнего слоя изменялась от 0 до 75 % масс. от общего содержания солей. Количество ПАВ в верхнем слое в зависимости от конкретных целей эксперимента составляло от 5 до 30% масс.

Процесс электролиза проводили на вращающемся медном дисковом катоде диаметром 56 мм, острые кромки которого были закруглены. Катод располагался на горизонтальном валу, который вращался со различной скоростью в зависимости от конечной цели исследований. Анод из железа марки «Армко» крепился на дне электролизёра.

Микроструктура образцов Fe-Co сплава изучалась на оптическом микроскопе Zeiss Axio Imager A1 (Германия), а также на растровом электронном микроскопе «EDAX» (ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ)). На последнем приборе оценивали также формо-размерные характеристики получаемых частиц.

Измерения магнитных характеристик производились на автоматической измерительной системе (АИС) MAGNYST, являющейся совместной разработкой «Steinbeis-Transferzentrum Mechatronik» (г. Ильменау, Германия) и ЮРГПУ (НПИ). АИС предназначена для определения магнитных свойств материалов в режиме обеспечения постоянной скорости изменения магнитной индукции в двух режимах измерения.

### Обсуждение и результаты

Вращающийся катод, погруженный в нижний слой двухслойной электрохимической ячейки, покрывается сплошной неэлектропроводящей органической пленкой верхнего слоя, поэтому образование нитевидных частиц в данных условиях происходит при продавливании пленки силами электрического поля в местах микровыступов катода и объясняется экранированием за счет смачивания раствором олеиновой кислоты в органическом растворителе боковых поверхностей растущих кристаллов [3]. Таким образом, на формирование НК значительное влияние оказывает не только составы слоёв ДСВ, но и толщина пленки  $h_m$  на погруженной части поверхности катода (см. рис. 1). Так как толщина пленки зависит от гидродинамических условий ее образования, то без учёта осевого движения органического раствора по поверхности катода, движение жидкости в органической пленке, покрывающий катод ниже границы раздела слоёв, можно выразить уравнением Рейнольдса:

$$\frac{d^2V}{dy^2} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\rho}{dx}, \quad (1)$$

где  $V$  – скорость движения поверхности катода;  $\mu$  – вязкость верхнего слоя;  $d\rho$  – разница плотностей нижнего и верхнего слоёв ДСВ.

После интегрирования (1) и определения постоянных интегрирования решение этого уравнения приводит к выражению:

$$\cos \varphi \leq \frac{24\mu V(1+K)}{27h_m^2 g \Delta\rho}, \quad (2)$$

где  $\varphi$  – угол поворота катода;  $K$  – коэффициент, характеризующий скорость движения границы раздела, расположенной между пленкой и нижним слоем,  $0 \leq K \leq 1$ .

Разница в плотностях нижнего и верхнего слоёв у растворов, используемых для получения нитевидных кристаллов составляла от 0,1 до 0,3 г/см<sup>3</sup>. Разность плотностей  $\Delta\rho$ , вязкость верхнего слоя  $\mu$  и скорость  $V$  являются определяющими параметрами толщины пленки. Из (2) видно, что уменьшение толщины пленки происходит резче на входе поверхности катода в нижний слой. Различия в толщине пленки уменьшаются со снижением  $\frac{\mu V}{\Delta\rho}$  и  $h_m$ . Рис. 1 иллюстрирует различия зависимости толщины пленки  $h_m$  от глубины погружения катода  $H$  при различных определяющих параметрах, входящих в (2), где параметр  $A$ , равен величине  $\mu \cdot V / \Delta\rho \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/с<sup>2</sup>

Определяя  $h_m$  при разной глубине погружения катода (рис. 1), можно сказать, что толщина пленки уменьшается с изменением глубины погружения в основном при малых глубинах, при больших глубинах погружения (малых значениях  $\frac{\mu V}{\Delta\rho}$ ) толщина уменьшается незначительно.

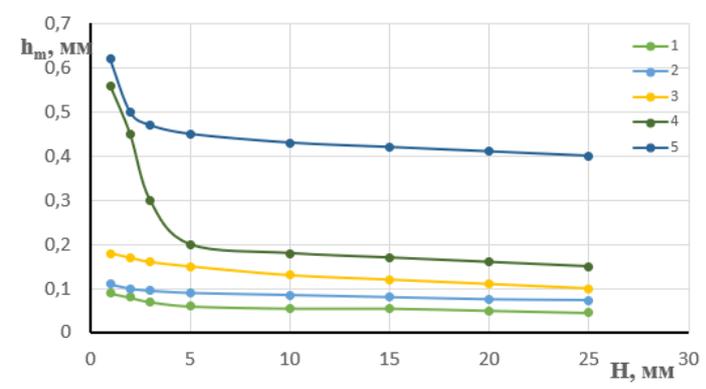


Рисунок 1 - Зависимость толщины пленки  $h_m$  нижней части катода от глубины погружения  $H$  катода при значениях величины  $A$ :

1 – 0,5; 2 – 2,0; 3 – 5,0; 4 – 10,0; 5 – 78,5

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.1>

Учёт осевого движения жидкости в пленке показывает, что скорость потока тем выше, чем больше толщина пленки, следовательно, за счет роста скорости может падать толщина пленки. Кроме того, в зависимости от скорости вращения катода изменяется и состав выделяемых частиц: уменьшение скорости движения поверхности катода позволяет получать монокристаллические нитевидные частицы. Однако при очень низких скоростях пленка утоньшается настолько, что органического слоя в нем оказывается недостаточно для пассивации боковых поверхностей кристаллов, разрывы пленки происходят и без воздействия электрического поля, и поэтому при очень низких скоростях вращения на поверхности катода, кроме монокристаллических нитей, растут дендритные частицы. Внешний вид нитевидных и дендритных кристаллов Fe-Co сплава, полученных с помощью оптической (рис. 2 а,в) и электронной микроскопии (рис. 2 б,г), представлен на рис. 2.

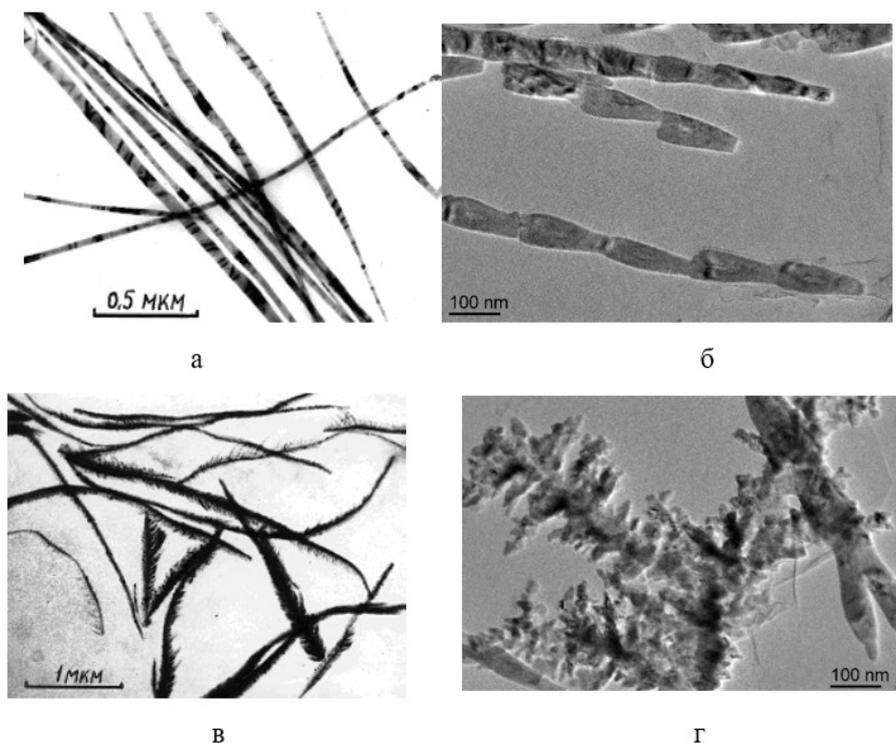


Рисунок 2 - Типичные микрофотографии нитевидных (а, б) и дендритных кристаллов (в, г)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.2>

Предварительными опытами было установлено, что образование НК происходит в определенной области плотностей тока: со стороны малых токов эта область практически не ограничена, в то время как сверху существует предел, выше которого вместе с нитевидными начинают образовываться и дендритные частицы. При достаточно высоких плотностях тока получаются только дендриты. В качестве критерия границы области нитеобразования была принята наибольшая плотность тока  $i_{kr}$  названная критической, при которой получалась не менее 90 % НК.

Механизм кристаллизации должен значительно зависеть от катодной плотности тока, так как её рост способствует более скорому и быстрому обеднению области реакции разряжающимися ионами (железа и кобальта), то есть оказывая тем самым действие, подобное уменьшению содержания ионов металла в нижнем слое ДСВ. Как видно из рис. 3, изменением плотности тока можно регулировать процентное содержание НК в получаемом порошке сплава, таким образом, довольно эффективно управляя процессом. Концентрацию олеиновой кислоты в октане, равной 9% масс., в верхнем слое ДСВ и содержание хлорида кобальта (II) 35% масс., поддерживали постоянным.

На рис. 3 приведена зависимость относительного содержания нитевидных кристаллов получаемого Fe-Co сплава от концентрации  $C_0$  соли получаемого металла при фиксированной величине плотности тока, из которого можно сделать вывод, что увеличение концентрации водной соли получаемого металла приводит к электрокристаллизации незначительного количества нитевидных частиц по отношению к общей массе получаемых кристаллов. К тому же увеличение концентрации соли железа влияет на диаметр частиц (рис. 3).

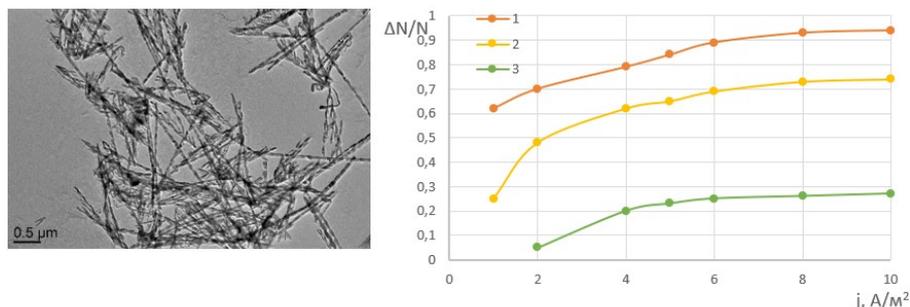


Рисунок 3 - ПЭМ-микрофотографии и относительное содержание НК Fe-Co сплава в зависимости от катодной плотности тока при различной концентрации хлорида железа  $\text{FeCl}_2$  :  
1 – 25; 2 – 30; 3 – 50 г/л

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.3>

На рис. 4 приведена зависимость относительного содержания нитевидных кристаллов получаемого Fe – Co сплава от концентрации  $C_0$  соли железа при фиксированной величине плотности тока и постоянном количестве хлорида кобальта, равное 35% масс., из которого можно сделать вывод, что увеличение концентрации хлорида железа приводит к электрокристаллизации незначительного количества нитевидных частиц по отношению к общей массе получаемых кристаллов.

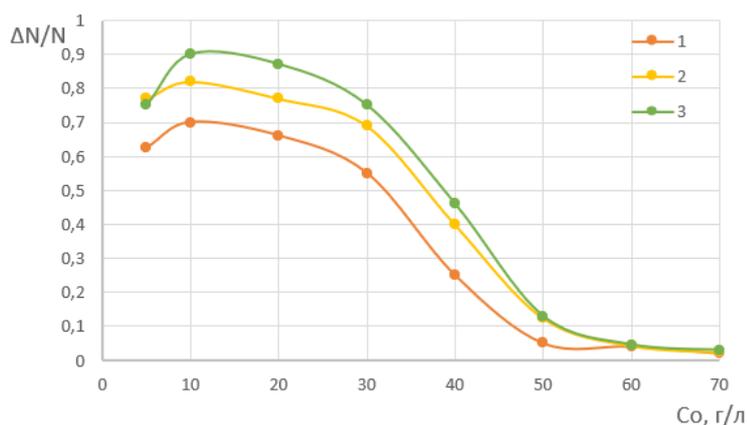


Рисунок 4 - Зависимость относительного содержания НК в порошке сплава Fe-Co от концентрации электролита ( $\text{FeCl}_2$ ):  
1 – 30; 2 – 50; 3 – 70 г/л

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.4>

Таким образом (рис. 4), увеличение соотношения содержания ионов железа относительно ионов кобальта способствует уменьшению количества НК в общей массе порошка, основная часть которого представляет собой образования из нитей, а другая часть являются сросшимися между собой нитями – это кристаллы гребенчатого строения, имеющие сильно вытянутый центральный остов с растущими в одну сторону под углом к нему нитевидными ответвлениями.

При анализе изображений, полученных с помощью оптической и электронной микроскопии, можно сделать вывод, что получаемые частицы по внешнему виду могут быть оценены как одноосные: на изображениях этих кристаллов наблюдаются чередующиеся светлые и темные полосы – это дифракционные контуры экстинкции, происхождение которых может быть связано с изменением толщины, деформацией или нарушениями кристаллической структуры (рис. 5).

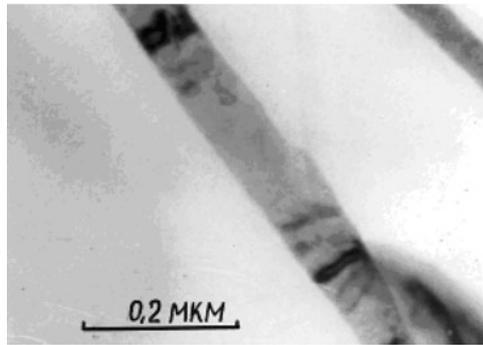


Рисунок 5 - Дифракционные контуры экстинкции  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.5>

Практическое применение ферромагнитных порошков зависит от их магнитных свойств, которые определяются формой, структурой и размерами частиц. Увеличение коэрцитивной силы у железо-кобальтового сплава может быть достигнуто созданием анизотропии формы у кристаллов. Природа высококоэрцитивного состояния магнитов из подобных порошков объясняется процессом перемагничивания однодоменных частиц, потому что междоменные стенки отсутствуют, а для поворота вектора намагничивания нужно приложить достаточно высокое внешнее магнитное поле [7], [8].

В связи с тем, что в ДСВ возможно получение кристаллов различной формы, то сначала были исследованы магнитные свойства порошков дендритной формы и было выяснено, что коэрцитивная сила частиц такой формы невелика. Кроме того, с увеличением плотности упаковки частиц при создании из них массивного образца наблюдается падение коэрцитивной силы порошка с одновременным ростом остаточной индукции, что обусловлено с взаимодействием магнитных полей соседних частиц [9], [10]. Проведенные исследования позволили оценить качественно зависимость коэрцитивной силы и остаточной индукции от содержания кобальта: максимальным магнитным свойствам дендритного порошка соответствует содержание  $C_{Co}$  равное 33%.

Кривые размагничивания, соответствующие дендритным (кривые 1 и 2) и нитевидным кристаллам (кривые 3 и 4), представлены на рис. 5. Кривые 2 и 4 на рис. 6 были получены при измерениях магнитных характеристик вдоль направления ориентировки частиц относительно магнитного поля и имеют малую выпуклость, характеризующуюся коэффициентом выпуклости  $K$  (для кривой 2;  $K=0,35$ ; для кривой 4:  $K=0,6$ ). Кривые 1 ( $K=0,29$ ) и 3 ( $K=0,25$ ) были получены при измерениях поперёк ориентации частиц. Как видно из рис. 6, ориентация дендритных нитей, а значит, анизотропия формы, вносит малый вклад в увеличение магнитных характеристик. Качественное изменение состава порошка за счет использования НК способствует значительному повышению коэрцитивной силы и остаточной индукции.

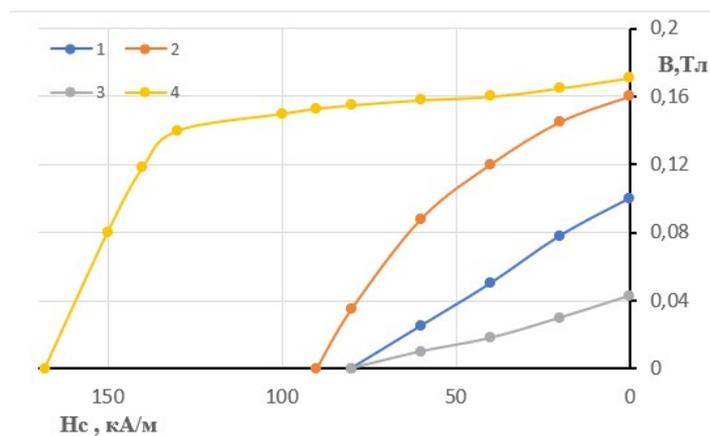


Рисунок 6 - Кривые размагничивания железо-кобальтового сплава, содержащего 35 % масс. кобальта для дендритных частиц (1, 2) и нитевидных кристаллов (3, 4)  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.6>

Анализ экспериментальных данных (рис. 6) показывает, что максимальное значение коэрцитивной силы (193 кА/м) имеет порошок сплава, содержащий 35% масс. кобальта при диаметре поперечного сечения частиц 19 нм (рис. 7), геометрические размеры которых были определены с помощью электронной микроскопии.

Таким образом, размеры и диаметры получаемых частиц, коэрцитивная сила (рис. 5, рис. 7) увеличиваются с ростом содержания ионов железа в электролите нижнего слоя ДСВ и увеличением в системе доли железа по отношению к кобальту.

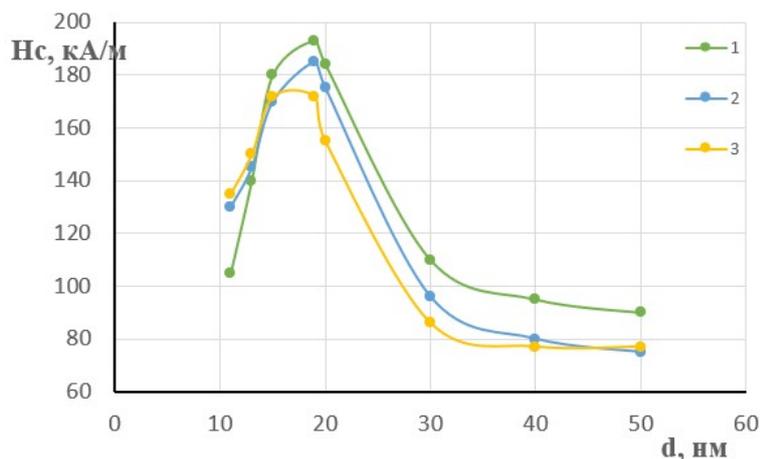


Рисунок 7 - Зависимость коэрцитивной силы нитевидных кристаллов Fe-Co сплава от диаметра частиц при содержании кобальта:

1 – 35; 2 – 40; 3 – 24 масс.%

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.140.36.7>

### Заключение

В работе определены основные технологические параметры процесса получения Fe-Co сплава электрохимическим способом в двухслойной ванне, определяющие форму и структуру частиц и изучено их влияние на магнитные свойства порошка сплава. Выявлены высокие магнитные характеристики нитевидных частиц по сравнению с дендритными.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Conflict of Interest

None declared.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

- Zhong J. J. Characteristics of Soft Magnetic Composite Material under Rotating Magnetic Fluxes / J. J. Zhong, Guo Youguang, Zhu Jian-Gang et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2006. — 1. — P. 29–34.
- Баранов Д. А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д. А. Баранов, С. П. Губин // *Успехи химии*. — 2009. — 6. — С. 539–574.
- Бондаренко А. В. Электростатическая кристаллизация порошков металлов / А. В. Бондаренко, В. И. Кулинич, Е. И. Бубликов. — Ростов-на-Дону : ДГТУ, 2013. — 91 с.
- Захаров Ю. А. Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо – кобальт и железо – никель / Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачёв и др. // *Ползуновский вестник*. — 2008. — 3. — С. 79 – 83.
- Puntes V. F. Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Behavior of a Two-Dimensional Superlattice of Single-Crystal Fe-Co Nanoparticles / V. F. Puntes // *Applied Physics Letters*. — 2001. — 15. — P. 2187–2189.
- Кондорский Е. И. Однодоменная структура в ферромагнетиках и магнитные свойства мелкодисперсных веществ / Е. И. Кондорский // *ДАН СССР*. — 1950. — 2. — С. 215–218.
- Chen J. P. Magnetic Properties of Nanophase Cobalt Particles Synthesized in Inversed Micelles / J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde et al. // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — 10. — P. 6316–6318.
- Frandsen C. Reversible Aggregation and Magnetic Coupling of  $\alpha$ -Fe Nanoparticles / C. Frandsen, S. Morup // *Journal of Physics*. — 2006. — 18. — P. 7079–7084.
- Sun S. Synthesis of Monodisperse Cobalt Nanocrystals and Their Assembly into Magnetic Superlattices / S. Sun, C. B. Murray // *Journal of Applied Physics*. — 1999. — 85. — P. 4325–4330.
- Пугачев В. М. Исследование продуктов синтеза наноразмерных систем Fe-Co / В. М. Пугачев, А. Н. Попова, Е. Н. Зюзюкина // *Вестник КемГУ*. — 2012. — 3. — С. 174–180.

### Список литературы на английском языке / References in English

- Zhong J. J. Characteristics of Soft Magnetic Composite Material under Rotating Magnetic Fluxes / J. J. Zhong, Guo Youguang, Zhu Jian-Gang et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2006. — 1. — P. 29–34.

2. Baranov D. A. Magnitnye nanochastitsy: dostizhenija i problemy himicheskogo sintez [Magnetic Nanoparticles: Achievements and Problems of Chemical Synthesis] / D. A. Baranov, S. P. Gubin // Russian Chemical Reviews. — 2009. — 6. — P. 539–574. [in Russian]
3. Bondarenko A. V. Elektrokristallizatsija poroshkov metallov [Electrocrystallization of Metal Powders] / A. V. Bondarenko, V. I. Kulinich, E. I. Bublikov. — Rostov-na-Donu : DGTU, 2013. — 91 p. [in Russian]
4. Zaharov Ju. A. Nekotorye svojstva nanorazmernih poroshkov sistem zhelezo – kobal't i zhelezo – nikel' [Some Properties of Nanoscale Powders of Iron-Cobalt-Iron Systems and Nickel] / Ju. A. Zaharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev et al. // Polzunovsky Bulletin. — 2008. — 3. — P. 79–83. [in Russian]
5. Punes V. F. Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Behavior of a Two-Dimensional Superlattice of Single-Crystal Fe-Co Nanoparticles / V. F. Punes // Applied Physics Letters. — 2001. — 15. — P. 2187–2189.
6. Kondorskij E. I. Odnodomennaja struktura v ferromagnetikah i magnitnye svojstva melkodispersnyh veschestv [Single-Domain Structure in Ferromagnets and Magnetic Properties of Fine Substances] / E. I. Kondorskij // Proceedings of the USSR Academy of Sciences. — 1950. — 2. — P. 215–218. [in Russian]
7. Chen J. P. Magnetic Properties of Nanophase Cobalt Particles Synthesized in Inversed Micelles / J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde et al. // Journal of Applied Physics. — 1994. — 10. — P. 6316–6318.
8. Frandsen C. Reversible Aggregation and Magnetic Coupling of  $\alpha$ -Fe Nanoparticles / C. Frandsen, S. Morup // Journal of Physics. — 2006. — 18. — P. 7079–7084.
9. Sun S. Synthesis of Monodisperse Cobalt Nanocrystals and Their Assembly into Magnetic Superlattices / S. Sun, C. B. Murray // Journal of Applied Physics. — 1999. — 85. — P. 4325–4330.
10. Pugachev V. M. Issledovanie produktov sinteza nanorazmernih sistem Fe-Co [Investigation of the Synthesis Products of Nanoscale Fe-Co Systems] / V. M. Pugachev, A. N. Popova, E. N. Zjuzjukina // Bulletin of Kemerovo State University. — 2012. — 3. — P. 174–180. [in Russian]