УДК 549.73+541.182

К.В. ЧЕРНЯКОВА, В.В. ПАНЬКОВ, М.И. ИВАНОВСКАЯ, В.А. ЛОМОНОСОВ

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА БАРИЯ

The effect of micro-additives of various oxides on the magnetic properties and micro-structure of barium hexaferrite has been studied. Micro-additives have been added at the stage of the powder dispergating. The structural peculiarities of the samples have been determined by XRD, SEM, XPS and EDXA. The static magnetic characteristics and density of the magnets were obtained.

Изотропные бариевые ферриты со структурой магнитоплюмбита характеризуются сравнительно низкими (0,19÷0,42 Тл) величинами остаточной магнитной индукции *B*_r и весьма высокими значениями (3÷18 кДж/м₃) максимальной магнитной энергии (*BH*)_{max}, которая наряду с коэрцитивной силой (*H*_c) является важнейшей функциональной характеристикой постоянных магнитов. Достоинство таких магнитных материалов – большое электрическое удельное сопротивление, что позволяет применять их при высоких частотах переменного поля. Доступность и относительно малая стоимость компонентов бариевых ферритов обусловливают рост их производства и широкое применение в различных областях техники.

В связи с этим важнейшей задачей является улучшение свойств магнитов без значительных изменений существующих технологий их изготовления, которые, как правило, приводят к увеличению продолжительности процесса производства, росту энергетических затрат и отрицательно сказываются на технико-экономических показателях. Частичное решение этой задачи возможно за счет введения микродобавок оксидов некоторых элементов, позволяющих улучшить магнитные свойства гексаферритов бария и стронция [1–3].

В данной работе исследовано влияние комплекса микродобавок некоторых оксидов на микроструктуру и магнитные свойства материалов на основе гексаферритов бария. В качестве добавок были выбраны вещества, традиционно используемые в промышленном производстве магнитных материалов. При изготовлении образцов с введением микродобавок основные параметры технологических режимов изготовления магнитных материалов на ОП РУП «Феррит» (Минск) были неизменны.

Материал и методика

Для получения образцов использовали порошок гексаферрита бария производства КНР. Порошок тщательно диспергировали в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этанола. Микродобавки вводили (табл. 1) в процессе их перемешивания с исходным порошком и дополнительного диспергирования, обеспечивающего равномерность распределения компонентов.

Таблица 1

Образец	Соединения	Количество, мас. %	
1	_	_	
2	SiO ₂ CaCO ₃ H ₃ BO ₃	0,25 0,30 1,00	
3	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1,00	
4	SiO ₂	1,00	
5	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ CaCO ₃ La ₂ O ₃	0,50 1,00 0,25	
6	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ CaCO ₃ MnCO ₃	0,50 1,00 0,42	

Микродобавки синтезированных образцов

Для изготовления магнитных материалов ферритовые образцы прессовали в металлических пресс-формах под давлением 883 МПа⋅м⁻² без воздействия магнитного поля, затем спекали в течение 6 ч при 1180 °C.

Структурные и морфологические особенности образцов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с рентгеновским микроанализом (РМА) всей поверхности сколов и отдельных микрокристаллитов.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием Со K_{α} излучения (λ = 0,178896 нм) и Fe-фильтра. Идентификацию фаз проводили по стандартной методике по набору *d* путем сравнения с данными JCPDS.

Методом СЭМ изучали поверхность порошков и сколов образцов магнитных материалов. Одновременно с помощью РМА определяли соотношение концентрации атомов металлов в образцах, а также в отдельных микрокристаллах, различающихся размерами и морфологией. Образцы готовили по стандартной методике, анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420.

Состояние элементов на поверхности свежеприготовленных сколов и после травления поверхности в течение 5 мин ионами Ar⁺ исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭ-спектры регистрировали на спектрометре ES 2401 с использованием Mg K_{α} -излучения (1253 эВ). Калибровку спектров проводили относительно линии углерода С 1s (E_{cB} = 284,6 эВ).

Статические магнитные характеристики образцов магнитотвердых материалов определяли индукционным методом в замкнутой магнитной цепи с применением импульсного намагничивания. Измеренные характеристики фиксировали цифровым гистерезиметром Ф5155, обеспечивающим непосредственный отсчет результатов. Напряженность магнитного поля в образце измеряли при помощи преобразователя Холла, входящего в комплект блока Ф5155/1 гистерезиметра, магнитной индукции – с использованием блока Ф5155/2 гистерезиметра путем интегрирования э. д. с. измерительной обмотки, нанесенной на образец. Остаточную магнитную индукцию определяли путем импульсного перемагничивания образца при отсутствии размагничивающего поля. Погрешность измерений статических магнитных характеристик образцов составляет для напряженности и магнитной индукции не более ±4 %, а остаточной магнитной индукции и коэрцитивной силы – не более ±3 %.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав и микроструктура. Исходный порошок гексаферрита бария, по данным РФА, содержит только гексагональную фазу (BaFe₁₂O₁₉), присутствие других структурных фаз ферритов не обнаружено. Параметры элементарной ячейки гексагонального BaFe₁₂O₁₉ составляют: *a* = 5,7881 Å, *c* = 23,4583 Å, что несколько отличается от справочных данных для этой фазы (*a* = 5,8920 Å, *c* = 23,1831 Å, JCPDS 43–2).

Исходный порошок, по данным СЭМ, характеризуется недостаточной однородностью частиц по размерам (рис. 1 *a*): наряду с малыми частицами (0,5÷1,0 мкм) присутствуют и очень крупные (3 мкм и более), что ухудшает магнитные свойства материалов (рис. 1 *б*). Увеличение длительности диспергирования порошка с добавлением специальных веществ с целью измельчения крупных кристаллитов нежелательно, так как приводит к существенному удорожанию производства.



а – микрофотография, увеличение × 1100; б – диаграмма распределения частиц по размерам

Согласно РФА спеченные образцы остаются однофазными и имеют структуру гексагонального BaFe₁₂O₁₉, параметры элементарной ячейки которого соответствуют параметрам исходного порошка.

Размер зерен спеченных образцов незначительно отличается от размеров зерен исходного порошка. СЭМ показывает наличие полостей и неоднородностей в микроструктуре спеченных образцов гексаферрита бария (рис. 2). Максимальная плотность образцов (4,0 г/см³) меньше теоретически рассчитанной на основании данных РФА при условии стехиометрического соотношения элементов и отсутствия примесей (5,4 г/см³).

Методом РМА установлено, что зерна разных размеров в спеченных образцах достаточно однородны по химическому составу и незначительно отличаются по соотношению содержания железа и бария. Поверхность зерен более богата барием по сравнению с их объемом. Среди вводимых добавок методом РМА обнаруживаются кальций (~ 0,5 ат. %), алюминий и кремний (~ 1,0 ат. %), несмотря на то, что содержание этих элементов в исследуемых образцах ниже порога чувствительности метода. Тот факт, что при столь низкой концентрации в образце эти элементы все же обнаруживаются, можно объяснить преимущественным их приповерхностным распределением в кристаллитах и межкристаллитных областях спеченных образцов. Эти результаты подтверждают высказанное предположение о распределении некоторых вводимых легирующих элементов в межкристаллитных областях [4].

Полученные нами данные РФЭС также указывают на преимущественно приповерхностное расположение атомов В, Si и Ca в магнитных образцах и повышенное относительно введенного количества содержание бария на поверхности зерен. Спектры Fe 2*p*, Ba 3*d*, O 1*s*, Ca 2*p*, Si 2*p*, B 1*s* указывают на неоднородность электронных состояний всех элементов на поверхности сколов. В основном выделяются два состояния вводимых элементов, которые регистрируются в спектрах после травления поверхности ионами аргона. Состояния с большей энергией связи, чем в оксидах, характерны для адсорбированных карбонатных соединений. После удаления поверхностного слоя преобладают состояния с энергией связи элементов, характерной для оксидов.

Магнитные характеристики. Установлено положительное влияние некоторых из введенных добавок на магнитные свойства гексаферрита бария (табл. 2). Введение каолина способствует небольшому увеличению значений *B_r*, *H_C* и (*BH*)_{max}, однако плотность образца при этом немного уменьшается. К повышению *H_C* и плотности приводит введение наряду с каолином микродобавок карбоната кальция и оксида лантана (образец 5). При замене оксида лантана (образец 6) на карбонат марганца снижаются основные магнитные параметры.

Таблица 2

Образец	<i>B</i> _r , Тл	<i>Н_с, кА/м</i>	(<i>BH</i>) _{max} , кДж/м ³	р, г/см ³
1	0,17	86	3,95	4,0
2	0,18	76	4,0	4,2
3	0,18	88	4,1	3,95
1	0,17	81	3,7	4,0
5	0,17	91	3,9	4,15
6	0,17	74	3,25	4,1

Характеристики спеченных образцов магнитов

Добавление SiO₂ (образец 4) снижает H_C и (*BH*)_{max}, не изменяя значений B_r и плотности. Дополнительное введение CaCO₃ и H₃BO₃ (образец 2) приводит к незначительному увеличению (*BH*)_{max}, B_r и максимальной плотности, но H_C образца при этом уменьшается.

Из представленных данных видно, что наиболее оптимальным сочетанием магнитных характеристик обладают образцы 3 и 5, в составе которых присутствует каолин.

В табл. 3 сопоставлены характеристики образца 1 (без добавок), образца 3 (с добавлением каолина) и серийно изготавливаемого на основе гексаферрита бария изотропного магнита марки 1БИ [5]. Согласно приведенным данным, синтезированные магнитные материалы сопоставимы с магнитами марки 1БИ по величине магнитной индукции, превосходят их по значению максимальной магнитной энергии, но уступают по плотности и величине коэрцитивной силы.

Таблица 3

Сравнение свойств изотропных магнитов на основе гексаферритов бария

Образец	<i>B</i> _r , Тл	<i>Н_с, кА/м</i>	(<i>BH</i>) _{max} , кДж/м ³	р, г/см ³
1	0,17	86	3,95	4,0
3	0,18	88	4,1	3,95
Марка 1БИ	0,19	128	3,2	4,4

Недостаточно высокая величина коэрцитивной силы может быть следствием малой плотности образцов. Она определяется главным образом микроструктурой образцов. Анализ полученных данных показывает, что введенные микродобавки затормозили рост кристаллитов при спекании, но при этом затруднили массоперенос в межкристаллитных областях, обеспечивающий выравнивание гранулометрического состава и увеличение плотности материалов.

Повышение температуры спекания и давления нежелательны, так как это может привести соответственно к укрупнению частиц и появлению трещин. Поэтому для получения компактной структуры предпочтительнее совершенствование процесса уплотнения пресс-заготовок при производстве изотропных магнитов, которые изготавливаются без наложения магнитного поля.

На уровень значений H_c влияют не только особенности микроструктуры, но и наличие в ВаFe₁₂O₁₉ высокотемпературной метастабильной модификации 3BaO·16Fe₂O₃ [6], содержание которой определяется температурой спекания, скоростью нагревания и охлаждения. Избыток бария на поверхности зерен спеченных образцов может быть следствием распада фазы 3BaO·16Fe₂O₃ при охлаждении, поэтому важна не только температура спекания изделий, но и их нагревания и охлаждения.

Полученные результаты подтвердили существующие представления о важности однофазного состояния исходного порошка феррита бария и однородности размеров его кристаллитов для достижения высоких магнитных характеристик получаемых материалов. Кроме того, особо следует отметить, что управление размерами кристаллитов наиболее целесообразно проводить на стадии ферритизации оксида железа при получении структуры гексагонального феррита бария.

1. Нарсесян М.Д., Авакян П.Б., Мартиросян К.С. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 1674.

2. Шишковский И.В., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г. // Стеклои керамика. 2003. № 6. С. 14.

3. Ram S. // J. Magn. Magn. Mater. North-Holland. 1989. Vol. 82. P. 129.

4. Пащенко В.П., Нестеров А.М., Архаров В.И. // ДАН СССР. 1991. Т. 318. № 2. С. 2184.

5. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М., 1986. С. 354.

6. Шипко М.Н., Тихонов В.С., Летюк Л.М. // Порошковая металлургия. 1984. № 6. С. 50.

Поступила в редакцию 12.06.07.

Катерина Викторовна Чернякова – студентка 5-го курса химического факультета. *Владимир Васильевич Паньков* – доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе. *Мария Ивановна Ивановская* – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. *Владимир Александрович Ломоносов* – кандидат химических наук, научный сотрудник.