Министерство образования и науки РФ НИТУ «МИСиС»

На правах рукописи

АДАМЦОВ Артем Юрьевич

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ BaFe₁₂O₁₉ И BaFe_{12-х}Me_xO₁₉ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ И ПОДЛОЖЕК ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

> Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор КОСТИШИН В.Г.

Научный консультант: доктор технических наук, профессор АНДРЕЕВ В.Г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

В В Е Д Е Н И Е4			
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ			
ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ И ИЗДЕЛИЙ НА ЕГООСНОВЕ10			
1.1.Перспективы гексаферрита бария, как магнитного материала10			
1.2. Фазовые равновесия в системе BaO-Fe ₂ O ₃ и особенности			
механизма образования феррита BaFe ₁₂ O ₁₉ 13			
1.3. Влияние легирующих добавок и модификации базового состава на свойства			
гексаферритов бария			
1.4. Проблемы совершенствования технологии производства бариевых гек-			
саферритов			
1.5. Постановка задачи исследования			

ГЛАВА З. ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ	
СВОЙСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕКСАГО-	
НАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ BaFe ₁₂ O ₁₉ и BaFe _{12-x} Me _x O ₁₉ (Me – Al; Ga; Sc)6	5
3.1. Влияние модифицирующих добавок на свойства гексаферритов бария6	5
3.2. Влияние изоморфных добавок на структуру и свойства бариевых ферри-	
тов7	3
3.3.Влияние изоморфных замещений на структуру и свойства лантан-	
содержащих бариевых ферритов7	8
Краткие выводы по главе 392	2

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕЖИ-
МОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ И СВОЙСТВА ГЕК-
САГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$ (Me – Al; Ga; Sc)95
4.1. Влияние магнитного поля и полиэлектролитов на реологические свойства
высококонцентрированных водных суспензий бариевых ферритовых
порошков
4.2. Основные направления снижения энергоемкости производства бариевых ок-
сидных магнитов при использовании модифицировапнных поверхностно-
активных веществ
Краткие выводы по главе 4122
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФЕРРИТОВ
БАРИЯ ДЛЯ ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ И ПОСТОЯННЫХ МАГНИ-
TOB124
5.1. Особенности технологии получения гексаферритов бария для приборов
СВЧ-электроники
5.2. Особенности технологии получения магнитов из гексаферрита
бария
Краткие выводы по главе 5159
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ160
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

введение

Актуальность темы. Гексаферриты бария нашли широкое применение в производстве постоянных магнитов благодаря уникальному сочетанию высокой коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и низкой стоимости. Благодаря высоким значениям удельного электросопротивления и магнитной анизотропии, модифицированные гексаферриты бария могут быть использованы в качестве подложек приборов СВЧ-электроники. Однако, это требует разработки технологии получения гексаферритов с низким значением тангенса угла потерь и высокими значениями магнитной текстуры и плотности.

Для достижения необходимых электромагнитных свойств гексаферритов бария известны работы Смита, Вейна, Канагесана, Созери и др. по применению изоморфных замещений катионов бария и железа катионами других металлов, позволяющие как повысить, так и снизить величину коэрцитивной силы. Однако, влияние изоморфных замещений на физические свойства и эксплуатационные характеристики гексаферритов бария еще недостаточно изучены, что предопределяет актуальность исследований в данном направлении.

Гексаферриты бария обычно получают по классической керамической технологии при высоких температурах спекания до 1350 ^оС. В значительной степени повышение уровня свойств можно обеспечить изменением технологических режимов измельчения, синтеза и спекания гексаферритов бария, формированием заданной текстуры. Весьма перспективны исследования по разработке поверхностно-активных веществ (ПАВ) для активации порошков при измельчении, позволяющие активировать процессы синтеза и спекания гексаферритов. Увеличение плотности сырых пресс-заготовок также способствует активированному спеканию гексаферритов, что определяет также актуальность разработки связующих веществ и методов, обеспечивающих увеличение плотности сырых заготовок.

На основании вышеизложенного необходимость исследований по оптимизации свойств гексаферритов бария путем модификации их составов, текстуры

и совершенствования технологи получения определяет актуальность представленной работы.

Цель работы:

1. Исследование механизмов влияния изоморфных замещений на свойства гексаферритов бария с целью выбора добавок для получения материалов с заданным уровнем свойств.

2. Разработка легирующих и модифицирующих добавок к гексаферритам бария для увеличения коэрцитивной силы и магнитной энергии постоянных магнитов.

3. Разработка легирующих и модифицирующих добавок к гексаферритам бария для подложек приборов СВЧ-электроники с целью уменьшения коэрцитивной силы и тангенса угла потерь, увеличения электросопротивления, плотности и магнитной текстуры.

4. Разработка технологии активированного спекания гексаферритов бария с модифицированным составом и заданной текстурой для получения постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники с улучшенными частотными и электромагнитными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- создать модель влияния модифицирующих добавок на структуру, термостабильность и на электромагнитные параметры гексаферритов, полученных активированным спеканием;

- исследовать влияние режимов измельчения порошков с использованием поверхностно-активных веществ на температуру активированного спекания и эксплуатационные характеристики гексагональных ферритов для постоянных магнитов и приборов СВЧ-приборов с высокой магнитной анизотропией;

- выявить особенности формирования структуры, текстуры и свойств гексаферритов в процессе прессования и спекания при использовании различных легкоплавких добавок, поверхностно-активных и связующих веществ;

- использовать полученные результаты для совершенствования свойств постоянных магнитов, приборов СВЧ-электроники.

Научная новизна работы

1. Определены характер и степень влияния комплексных добавок, содержащих кальций, кремний, бор, алюминий, галлий, скандий, лантан и др. на температуру спекания, процессы формирования микроструктуры и магнитные свойства гексагональных ферритов. Установлено, что изоморфные замещения оксида железа в гексаферритах с общей формулой $BaFe_{12-X}Me_XO_{19}$ позволяют увеличить коэрцитивную силу, если радиус катиона металла меньше радиуса Fe^{3+} , и снизить этот параметр, если радиус катиона металла больше радиуса Fe^{3+} .

2. Установлена связь между изменением параметров кристаллической решетки гексаферрита бария и коэрцитвной силой при использовании изоморфных замещений оксида железа.

3. Показано, что мокрое измельчение исходных ферритообразующих компонентов и синтезированной шихты гексаферритов с использованием поверхностно-активных веществ на основе лимонной кислоты и изопропилового спирта, формирующих слабокислую среду с pH = 5-6, обеспечивает формирование активных гелеобразных прослоек на поверхности частиц, позволяющее активировать последующие операции синтеза и спекания гексаферритов.

4. Установлено, что заметное повышение плотности и текстуры анизотропных гексагональных ферритов бария достигается мокрым прессованием в магнитном поле при введении полиэлектролитов в водные суспензии. Полиэлектролиты, адсорбируясь на поверхности частиц феррита, формируют двойной электрический слой, снижающий межчастичное трение и облегчающий ориентацию частиц во внешнем магнитном поле.

5. Разработан способ повышения активности частиц гексаферритов бария при мокром измельчении с помощью поверхностно-активных веществ и допол-

нительным введением карбоната кальция, позволяющий снизить температуры синтеза и последующего спекания на 30-50°С.

6. Установлены закономерности влияния состава связки на реологические свойства суспензий, гранул и паст, что позволило заметно снизить энергозатраты на операциях сушки и гранулирования порошков, а также на операции изготовления пресс-заготовок из гексаферритов.

Практическая ценность результатов работы

1. Установлено, что изоморфные замещения оксида железа в гексаферритах с общей формулой BaFe_{12-X}Me_XO₁₉ оксидом алюминия позволяет увеличить коэрцитивную силу в 2,5 раза, а изоморфные замещения оксидом скандия приводят к снижению этого параметра в 3 раза.

2. Разработаны базовые составы модифицированных гексаферритов бария, обеспечивающие получение постоянных магнитов и подложек для СВЧ-приборов с заданными свойствами.

3. Разработаны новые составы поверхностно-активных веществ на основе лимонной кислоты, изопропилового спирта и полиэлектролитов, повышающие активность порошков к синтезу и спеканию, снижающие вязкость и повышающие устойчивость водных суспензий гексаферритов.

4. Разработаны составы связок для гранулирования тонкодисперсных порошков гексаферритов, химически устойчивых к легирующим добавкам, повышающих производительность операции гранулирования в 2...3 раза, плотность пресс-заготовок на 10...15 %.

Реализация результатов работы. Результаты проведенных в диссертации исследований нашли применение в АО «НПП «Исток им. Шокина». Разработаны технические условия на изготовление гексаферритов с низкой температурой спекания.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Особенности влияния модифицирующих добавок на коэрцитивную силу, магнитную индукцию, точку Кюри гексаферритов бария.

2. Особенности влияния поверхностно-активных и связующих веществ на процессы формирования микроструктуры, текстуры и электромагнитные свойства гексаферритов бария.

3. Модель формирования плотной структуры гексаферритов за счет введения легирующих добавок, модифицирования состава связки и активирования порошков при мокром измельчении.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 4 конференциях и симпозиумах, в том числе: на Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 26 - 28 мая 2015 г.; XII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Усть – Каменогорск, 20 -23 мая 2015 г.; XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 24 – 26 мая 2016 г.; XXIV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (Фундаментальные физические исследования)», Москва 18 – 19 ноября 2016 г.

Результаты работы использованы при выполнении следующих государственных контрактов:

- соглашение о предоставлении субсидии № 14.575.21.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEFI57514X0030) «Разработка составов и технологии изготовления поликристаллических гексаферритов с целью создания СВЧ-развязывающих ферритовых устройств коротковолновой части сантиметрового и миллиметрового диапазона длин волн в микрополосковом исполнении (тема № 3219201);

- задание № 11.2502.2014/К от 17.07.2014 г. на выполнение научноисследователь-ской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности «Разработка и получение на основе гексагональных ферритов М-типа высокотемпературных мультиферроиков для устройств сенсорики, магнитной памяти и спинтроники (тема № 3219022).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК России, 3 статьи в журналах, входящих в базу WoS и 1 статья, входящая в базу Scopus.

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы осуществлена большая часть экспериментальных исследований, проведены обобщения и систематизация полученных результатов, сформулирована часть выводов, принято участие в написании публикаций. Результаты получены и опубликованы в соавторстве с сотрудниками кафедры ТМЭ НИТУ «МИСиС», АО «НПП «Исток им. Шокина», Южного Федерального университета (г. Курск).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 135 наименований. Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 74 рисунка.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ГЕК-САФЕРРИТА БАРИЯ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Перспективы использования гексаферрита бария, как магнитного материала

Гексаферриты бария, благодаря высоким значениям коэрцитивной силы $(H_{cB} \ge 180 \text{ кA/m})$ в сочетании с относительно низкой стоимостью и простотой технологии изготовления, находят всё более широкое применение в различных устройствах электрооборудования и радиоэлектроники [1]. Магниты на основе этих ферритов обладают рядом весьма важных свойств: слабая зависимость магнитного момента от формы магнита; способность восстанавливать магнитный поток в процессе магнитного возврата (в частности, после воздействия стороннего размагничивающего поля, напряженность которого соизмерима с коэрцитивной силой H_{cB}) [1]. Особенности свойств гексаферритов бария обусловлены формой петли гистерезиса (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 - Формы петель гистерезиса гексаферрита бария (а) и сплава альнико (б), где 1 - зависимость В от H, 2 - зависимость 4*π*I от H.

В случае гексаферрита бария при размагничивающем поле, равном H_{св}, намагниченность I сохраняется на неизменном уровне, что позволяет восстановить исходный магнитный поток Ф после снятия размагничивающего поля [1].

Использование гексаферритов бария взамен широко распространённых в технике сплавов альнико (Fe - Al - Ni - Co), коэрцитивная сила которых не превышает 150 кА/м, позволяет существенно снизить массу как самого магнита, так и всей магнитной системы в целом. Малая коэрцитивная сила сплавов альнико не позволяет их использовать в устройствах с сильным размагничивающим полем. Например, после воздействия внешнего поля, равного H_{cв}, магнитный поток восстанавливается не до исходного состояния, а до состояния, указанного точкой А на рисунке 1.1.

Благодаря устойчивости к размагничиванию, магнитам из гексаферритов бария можно придать вид плёнки, покрывающей полюсные поверхности магнитопровода. Это позволяет значительно уменьшить габариты магнитных систем. Благодаря этому обстоятельству стимулируется развитие плёночной технологии бариевых магнитов [2].

Постоянные магниты на основе гексаферрита бария имеют максимальную магнитную энергию до 34 кДж/м³, что сравнимо со сплавами альнико, при этом их стоимость на порядок ниже [1]. Все эти перечисленные преимущества вызывают повышенный и возрастающий интерес к гексаферритам бария.

Результаты подробных исследований свойств гексаферритов приведены в работах [2 - 4]. Путём введения различных добавок получены магнитные свойства, превышающие свойства гексаферрита бария примерно на 10 % (B_r = 0,43 Tл, $H_{cB} = 200 \text{ кA/m}$, (BH)_{max} = 34 кДж/м³).

Более высокий уровень свойств гексаферритов бария с изоморфным замещением Ba^{2+} на Me^{2+} по сравнению с незамещенными бариевыми ферритами обусловлен несколько меньшим ионным радиусом катионов Me^{2+} . В результате примерно на 10 % увеличивается константа кристаллографической анизотропии гексаферрита. В работах [5, 6] показано, что K_A модифицированных гексаферритов бария составляет примерно $3,2 \cdot 10^6$ эрг/см³.

Большая величина константы анизотропии замещенных гексаферритов позволяет увеличить критический диаметра зерна, ниже которого возникает однодоменное состояние. В результате замещенные гексаферриты бария можно обжигать при больших температурах, чем незамещенные бариевые ферриты, то есть при тех же значениях коэрцитивной силы можно получить большую остаточную индукцию. Наконец, увеличение критического диаметра зёрен приводит к понижению критической температуры, то есть к расширению интервала рабочих температур использования магнита [7].

Высокое значение удельного сопротивления гексаферритов бария делает их незаменимыми при конструировании целого ряда магнитных цепей, работающих при воздействии сильных полей в широком интервале частот без заметного возрастания электромагнитных потерь.

При конструировании магнитных цепей принимают во внимание не только значение получаемого рабочего поля, но и стоимость, и дефицитность исходного сырья и многие другие факторы. С этой точки зрения гексаферриты бария могут конкурировать не только со сплавами альнико, но и с другими магнитотвёрдыми материалами (SmCo₅, Nd - Fe - B и т. д.) [1].

Технологический процесс получения магнитов из феррита бария относится к керамической технологии и сводится к следующим основным операциям [8]:

а) смешение и помол исходных материалов Fe_2O_3 и BaCO₃;

б) обжиг шихты, в процессе которого происходит ферритизация порошка,
 т. е. образование соединения BaO · 6Fe₂O₃;

в) грубый и тонкий помолы порошка, при этом тонкий помол производится в водной среде. Оптимальному помолу порошка соответствуют частички порошка, средний размер которых составляет около 0,5 мкм;

г) прессование изделий из подготовленного порошка. В случае оформления анизотропных изделий, прессование производится из водной суспензии порошка в магнитном поле при удельном давлении около 25 МПа. Влажность суспензии около 40 % масс. Напряженность магнитного поля в завершающей фазе процесса прессования от 400 до 800 кА/м;

д) обжиг изделий при температуре порядка 1150 - 1250 °С;

е) шлифовка готового изделия;

В настоящее время магниты из феррита бария изготавливаются в промышленных масштабах в целом ряде стран и, видимо, в ближайшие годы тенденция к расширению масштабов их производства сохранится, несмотря на несколько более высокую их стоимость по сравнению с ферритом бария.

Фазовые равновесия в системе BaO-Fe₂O₃ и особенности механизма образования феррита BaFe₁₂O₁₉

До настоящего времени не существует единой точки зрения на механизм образования структуры барииевого гексаферрита. В ранних работах при решении этого вопроса исходили из аналогии между структурами Ва - и Sr - гексаферритов [7]. Предполагали, что для гексаферрита бария решетка BaFe₁₂O₁₉ образуется в 2 стадии, с образованием промежуточного соединения BaFe₁₂O₄.

По данным Батти [8] в системе BaO - Fe₂O₃ образуется 4 соединения: Ba₃Fe₂O₆, Ba₂Fe₂O₅, Ba₇Fe₁₀O₂₂ и BaFe₁₂O₁₉. По данным Гото [9] область, богатая железом, имеет несколько другой вид. Вместо фазы Ba₇Fe₁₀O₂₂ авторы обнаружили фазу Ba₃Fe₄O₉. Однако повторно зафиксировать отдельные фазы вследствие сложности их получения, плохой воспроизводимости результатов или нестабильности соединений многим авторам не удалось. Например, Батти в последующих своих исследованиях не обнаружил Ba₃Fe₄O₉. Подобная ситуация наблюдается и для Ba₄Fe₄O₁₂, существование которого является до сих пор спорным. Хотя ряду исследователей удалось синтезировать некоторые соединения в системе и расшифровать их структуру. Из анализа проведенных исследований вытекает, что в системе BaO - Fe₂O₃ отдельных фаз, характерных для системы BaO - Fe₂O₃ не существует. Существование прямо противоположных трактовок о возможности синтеза в системе BaO - Fe₂O₃ различных соединений со структурой, родственной к BaFe₁₂O₁₉ затрудняет создание единственной и правильной модели формирования гексагонального феррита бария. Первоначально Беретка высказал предположение, что решетка $BaFe_{12}O_{19}$ образуется на основе структуры $BaFe_2O_4$ [10]. Однако, как указано выше, на сегодняшний день в литературе имеются противоречивые сведения о возможности существования $BaFe_2O_4$. Одни авторы подтверждают его существование, другие предполагают, что $BaFe_2O_4$ представляет промежуточный продукт. По данным Хаберея [11] на промежуточной стадии формирования $BaFe_{12}O_{19}$ появляется $BaFe_2O_4$ и $BaFeO_{3-X}$, состав которого изменяется в пределах $Ba_4Fe_4O_{11}$ и $Ba_4Fe_4O_{12}$.

Для объяснения противоречий, существующих при описании механизма формирования структуры $BaFe_{12}O_{19}$ в работе [12] были привлечены данные комплексных исследований реакции твердофазного синтеза $BaFe_{12}O_{19}$ из смеси $BaCO_3$ и Fe_2O_3 . Рентгенофазовый анализ подтвердил образование в системе BaO- Fe_2O_3 существование фаз $BaFe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19}$ и отсутствие на воздухе фаз $Ba_3Fe_4O_9$, $BaFe_2O_4$, $Ba_4Fe_6O_{13}$, $Ba_2Fe_2O_5$ и $Ba_3Fe_2O_6$.

В результате анализа полученных в работе [12] данных было установлено, что синтез $BaFe_{12}O_{19}$ осуществляется в результате сложных механизмов, лимитирующих кинетику твёрдофазного превращения. Исходным пунктом для такого вывода являлось то, что состав промежуточной фазы существенно зависит от предыстории сырьевых материалов. По данным этих авторов синтез $BaFe_{12}O_{19}$ сопровождается образованием фазы $BaFeO_{3-X}$. Причём $BaFeO_{3-X}$ является не единственным промежуточным продуктом (рисунок 1.2, таблица 1.1).



Рисунок 1.2 - Зависимость фазового состава реакционных смесей $BaCO_3 - Fe_2O_3(3:1) - a, (1:6) - б от температуры: 1 - Fe_2O_3, 2 - BaCO_3, 3 - BaFe_2O_4, 4 - Ba_3Fe_2O_4, 5 - BaFe_{12}O_{19}.$

Таблица 1.1 - Схема последовательности фазовых превращений при твердофазном синтезе ферритов бария [12].

Мольное соотношение	Последовательность	Конечный
$BaO: Fe_2O_3$	фазовых превращений	продукт
1:6	$BaFeO_{3-X} \rightarrow BaFe_{12}O_{19}$	BaFe ₁₂ O ₁₉
4:1	$BaFeO_{3-X} \rightarrow BaFe_{12}O_{19}$	BaFe ₁₂ O ₁₉
4:3	$Ba_7Fe_{10}O_{22}$	$Ba_7Fe_{10}O_{22}$
7:5	$BaFeO_{3-X} \rightarrow Ba_7Fe_{10}O_{22}$	Ba ₇ Fe ₁₀ O ₂₂
3:2	$BaFeO_{3-X} \rightarrow Ba_7Fe_{10}O_{22}$	$Ba_7Fe_{10}O_{22}$
2:1		BaFeO _{3-X}
3:1	$BaFeO_{3-X} \rightarrow Ba_3Fe_2O_7$	Ba ₃ Fe ₂ O ₇

В работе [12] показано, что гексаферрит бария может формироваться из смеси фаз $Ba_7Fe_{10}O_{22}$ и α - Fe_2O_3 по схеме:

$$Ba_7Fe_{10}O_{22} + 37 Fe_2O_3 \rightarrow 7 BaFe_{12}O_{19}$$
 (1.1)

Схема массопереноса через слой продукта реакции и реакции на границах раздела реагирующих фаз имеет вид:

	Fe ₂ O ₃	BaFe ₁₂ O ₁₉	Ba ₇ Fe ₁₀ O ₂₂	
		37 Ba ²⁺		-
	222 $Fe_2O_3 + 37 Ba^{2+} + 37$	$O^{2-} = \longleftarrow$		₂ O ₁₉
+		37 O^{2-}		
	$= 37 \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{12}$)	\leftarrow 37 Ba ²⁺ -	+ 37
o ² -				

 O^{2}

Кроме того, из приведенных в работе [12] рассуждений вытекает, что фазы $Ba_2Fe_2O_5$ и $BaFe_2O_4$ идентифицированными авторами [13,14] представляют собой соединения $BaFeO_{3-X}$ и $Ba_7Fe_{10}O_{22}$. Из этих рассуждений следует, что несоответствие модельных представлений различных авторов по механизмам образования $BaFe_{12}O_{19}$ связано с далеко не полным изучением тонкой структуры фаз в системе $BaO - Fe_2O_3$ в отличие от системы $SrO - Fe_2O_3$. Такое предположение можно иллюстрировать на следующих примерах. Батти после отжига смеси $BaCO_3 + Fe_2O_3$ (2 : 1) синтезировал соединение $BaFe_2O_5$, которое на воздухе, по его данным, обладает кубической решеткой [15]. По другим данным это соединение может быть получено в вакууме и обладает орторомбической структуры фазы $Ba_3Fe_2O_6$. Поэтому можно считать правомерным вывод авторов [12] о том,

что в процессе синтеза BaFe₁₂O₁₉ реализуется сложная картина диффузионных процессов с обязательным участием ионов кислорода. Кислород может доставляться в решётку через слой продукта реакции или через газовую фазу.

Суммируя сказанное выше можно заключить, что по механизму формирования гексаферрита бария имеются немногочисленные сведения. Однако из этих данных следует, что основным процессом лимитирующим твёрдофазное превращение α - Fe₂O₃ \rightarrow BaFe₁₂O₁₉ является диффузия ионов Ba²⁺ и O²⁻ или O⁻. Вместе с тем отсутствие в литературе работ, посвященных кристаллогеометрическому рассмотрению механизма трансформации решетки α - Fe₂O₃ \rightarrow BaFe₁₂O₁₉ приводит к разноречивым, а в отдельных случаях на наш взгляд и ошибочным выводам при интерпретации результатов эксперимента.

Поскольку скорость превращения зависит от диффузионной подвижности ионов Ba^{2+} и O^{2-} или O^{-} , то необходимо учитывать при анализе данных, что коэффициент самодиффузии ионов Ba^{2+} на порядок выше, чем O^{2-} . В то же время скорость взаимодействия феррита с кислородом остаётся такой же. Поэтому получение высококачественного однофазного гексаферрита бария возможно лишь в высокотемпературной области при хорошем насыщении решётки ионами кислорода, либо при значительном повышении коэффициента диффузии Ba^{2+} . Именно эти предпосылки были положены за основу при исследовании влияния добавки готового продукта в смесь $BaCO_3$ и α - Fe₂O₃. Дело в том, что при изучении процессов кристаллизации ферритов из расплава было обнаружено влияние зародышей на скорость роста кристаллов.

В работе [16] были исследованы закономерности формирования текстуры в сырых пресс - заготовках гексаферритов бария и её эволюция в процессе исследуемого спекания. Показано, что в процессе спекания заготовок фазовые превращения и процессы формирования микроструктуры не только сохраняют текстуру, но и способствуют дальнейшему увеличению текстуры, что является благоприятным фактором при производстве гексаферритов бария.

В работе [17] были исследованы системы гексаферритов бария $BaO \cdot nFe_2O_3$ (0,5 < n < 9) и приведена фазовая диаграмма системы $BaO - Fe_2O_3$ (рисунок 1.3).

Рентгенографическим путем установлено, что соединение BaO-2 Fe₂O₃ образуется в реакционной смеси соответствующего состава при температурах выше 550° C; BaO-6 Fe₂O₃ (известный аналог « β -Al₂O₃») возникает в смесях, содержащих от 5 до 40%BaCO₃, при температурах выше 750° C; при содержании 50—95% BaCO₃ в смеси и температуре выше 800° C образуется соединение, состав которого соответствует, вероятно, Ba₈Fe₈O₂₁.



Рисунок 1.3 - Фазовая диаграмма системы BaO - Fe₂O₃

Как видно из рисунка 1.3, в системе $BaO - Fe_2O_3$ образуются два соединения. Из них только $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ обладает магнитными свойствами. В гексаферрите бария в незначительной степени растворяется $BaO \cdot Fe_2O_3$; образующийся в этом случае твердый раствор можно рассматривать как $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ с дефицитом по оксиду железа. Структура этого соединения является кубической и похожа на структуру перовскита. Элементарная ячейка состоит из восьми ячеек, в центре которых находится ион железа, катионы бария расположены на углах куба, а в центрах граней находятся ионы кислорода. Эта структура соответствует тому, что валентность ионов железа равна 4. В действительности, как вытекает из химического анализа, средняя валентность ионов железа в этом соединении равна 3,3. Из этого следует, что трех ионов кислорода в каждой элементарной ячейке не хватает и формула соединения оказывается $Ba_8Fe_8O_{21}$, а не $Ba_8Fe_8O_{24}$, как следовало бы ожидать по структурным данным.

Диаграммы состав – свойство для системы $BaO \cdot Fe_2O_3$ практически отсутствуют, что во многом связано с трудностями их построения в основном из-за высокой чувствительности свойств ЭТИХ материалов к изменению состава и условиям получения. Тем не менее из имеющихся данных следует, что оптимальные свойства гексаферрита бария обеспечиваются некоторым избытком BaO в его составе; это примерно соответствует формуле $BaO \cdot (5,5 \div 5,75)Fe_2O_3$.

В двойной оксидной системе BaO – Fe₂O₃ по данным работы [18] образуется три конгруэнтно плавящихся химических соединения: Ba₂Fe₂O₅, BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉. Кроме того, она характеризуется наличием двух эвтектических точек: между Ba₂Fe₂O₅ и BaFe₂O₄ (1603 К и 41.2 мол. % Fe₂O₃) и между BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉ (1643 К и 60 мол. % Fe₂O₃). По данным [19] в системе установлена фаза Ba₂Fe₆O₁₁, устойчивая в области температур1073-1423К, а выше 1423 К фаза распадается на BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉.

Феррит бария является материалом с гексагональной кристаллической структурой. Видом этой кристаллической структуры и определяется высокое значение константы магнитной кристаллографической анизотропии. Наличием одноосной кристаллографической анизотропии, а также видом магнитной структуры, определяется физическая природа высокого значения коэрцитивной силы феррита бария [18].

Как известно [18], процессы намагничивания в общем случае определяются процессами смещения доменных стенок и вращением вектора намагниченности. При этом процессы смещения протекают при более слабых полях, чем процессы вращения, даже если последние протекают некогерентно.

Ещё в 1930 году Френкель и Дорфман показали [20], что при некоторых критических размерах частиц образование доменной стенки становится энергетически невыгодным. Киттель [21] из рассмотрения равенства энергии анизотропии частицы и энергии стенки получил следующее выражение для критического размера частиц:

$$d_{\kappa p} \approx \frac{3 \sqrt{2} \varepsilon_{w}}{\pi I_{s}^{2}}$$
(1.2)

где ϵ_w - энергия слоя доменной границы; $\ I_S$ - намагниченность насыщения.

В случае одноосной магнитокристаллической анизотропии энергия ε_w , согласно Неелю [22], определяется следующим выражением:

$$K \varepsilon_{w} = 2 \sqrt{\frac{K \cdot Ka \cdot Tc}{a}}$$
(1.3)

где К - постоянная Больцмана;

К_{А -} константа магнитокристаллической анизотропии;

T_C - температура Кюри;

а - постоянная решётки.

Подставляя (1.3) в (1.2) получаем:

$$6 \sqrt{\frac{2 \cdot K \cdot Tc}{a}} K_a^{1/2}$$

$$d_{\kappa p} \approx \frac{1}{\pi I_s^2} \qquad (1.4)$$

Очевидно, что наличие однодоменной структуры исключает процессы смещения доменных границ и тем самым повышает величину коэрцитивной си-

лы. Согласно Венту [23], критический размер однодоменности для феррита бария близок к 1,3 мкм.

При условии, что образец состоит из зёрен размером меньше критического, процессы смещения отсутствуют. При размерах, близких к критическому и даже в несколько раз выше его, имеет место так называемая переходная структура [24]. Наконец, при ещё больших размерах, несмотря на возникновение многодоменности, наличие дефектов в кристаллической структуре препятствует смещению стенок. Эти процессы происходят при заметно более высоких полях, что также приводит к некоторому росту коэрцитивной силы. Фриссу [4] впервые удалось получить коэрцитивную силу гексаферрита бария порядка 900 кА/м при $B_r = 0,18$ Тл при использовании в качестве добавки окиси алюминия. Это обусловлено увеличением константы кристаллографической анизотропии гексаферрита.

Формально магнитная индукция не относится к структурночувствительным свойствам [25]. Однако, наличие пор или включений вторых фаз снижает индукцию феррита. Низкая пористость и мелкозернистая структура обеспечивают высокую механическую прочность и теплопроводность феррита [26]. С ростом пористости в поликристаллических образцах появляются внутренние размагничивающие поля. Величину размагничивания, обусловленного порами, можно оценить с помощью изучения так называемой кривой намагничивания [27]. Из наклона этой кривой можно подсчитать внутренний размагничивающий фактор N_i. Между N_i и пористостью р существует определенная связь, которая практически одинакова для всех ферритов шпинелей. Для Ni-Zn феррита такая связь представлена в виде кривой 1 на рисунок 1.4. [28].



Рисунок 1.4 - Зависимость внутреннего размагничивающего фактора N_i от пористости: 1) Ni-Zn феррит; 2) Ва феррит (изотропный); 3) Ва феррит со степенью текстуры f=0.9 [28]



Рисунок 1.5 - Схема, показывающая размагничивающее действие неправильно ориентированного кристаллита, ось легкого намагничивания которого перпендикулярна базисной плоскости [27]

В случае гексаферритов Ва, направление легкого намагничивания которых располагается в базисной плоскости, наблюдается совершенно иная картина зависимости N_i от p (кривые 2 и 3 на рисунке 1.4). Кривая 2 относится к изотропным образцам гексаферритов. Из нее видно, что даже в случае очень плотных материалов величина N_i довольно значительна, причем, она быстро увеличивается с возрастанием пористости. Такую аномалию поведения N_i можно понять, если обратиться к рисунку 1.5.

Кристаллит, ориентированный базисной плоскостью перпендикулярно базисным плоскостям окружающих его кристаллитов, так влияет на картину силовых линий, как если бы на его месте была воздушная полость. Его размагничивающее влияние даже больше: в окружающих кристаллитах силовые линии должны идти параллельно оси легкого намагничивания, а силовые линии должны огибать неправильно ориентированный кристаллит. Поэтому в сравнительно плотном изотропном образце гексагонального феррита внутренние размагничивающие поля такие же, как у ферритов шпинелей с пористостью р, приблизительно равной 0,3. Следовательно, для снижения размагничивающего фактора в бариевых ферритах необходимо повышение текстуры.

Несомненно, что структура спеченных изделий формируется в результате эволюции структуры сырых заготовок при спекании. Поэтому в производстве магнитов с высокой текстурой необходимо получение заготовок с высокой текстурой при мокром прессовании в магнитном поле.

Одним из недостатков магнитов из феррита бария является так называемый «остаточный эффект», заключающийся в том, что при охлаждении магнитов от начальной температуры T_1 до некоторой температуры T_2 и последующем нагреве до первоначальной температуры T_1 , значение остаточной индукции оказывается меньше первоначального B_r . Последующие циклы в этом же интервале температур к дополнительному изменению индукции не приводят. Природа [29, 30, 31] необратимых изменений остаточной индукции заключается в образовании доменных стенок в зерне при охлаждении его ниже определенной критической температуры.

1.3. Влияние легирующих добавок и модификации базового состава на свойства гексаферритов бария

Свойства гексаферритов бария можно в значительной степени регулировать с помощью легирующих добавок и модификации базового состава. В работе [32] приведены данные по влиянию добавок B₂O₃ на фазовый состав гексаферрита бария, в частности изучено фазовое равновесие в псевдотройной оксидной системе B₂O₃ – BaO – Fe₂O₃ в области существования гексаферрита бария.

В системе BaO – B_2O_3 обнаружено четыре химических соединения, плавящихся конгруэнтно: $Ba_3B_2O_6$ (*П*пл. = 1656 K; BaB_2O_4 (*П*пл. = 1378 K); BaB_2O_7 (*П*пл. = 1123 K) и BaB_8O_{13} (*П*пл. = 1162 K). В системе наблюдается явление несмешиваемости, область двух не смешивающихся жидкостей простирается от 1.5 до 30 мол. % BaO. Верхняя критическая точка расслоения лежит приблизительно около температуры 1423K. По этим причинам область стеклообразования в системе сужена (83-60 мол. % BaO). В системе B_2O_3 – Fe_2O_3 образование химических соединений не обнаружено. Состав $BaO \cdot 0.6B2O3$ не является химическим соединением, а представляет эмпирически подобранный состав, лежащий вблизи эвтектики, образуемый $Ba_3B_2O_6$ и $BaFe_2O_4$, и плавится в интервале температур (1125-1273 K).

Изучены фазовые равновесия в 7 политермических сечениях псевдотройной оксидной системы B₂O₃ – BaO – Fe₂O₃. Сплавы систем изучали методами ДТА и ВПТА, магнитным (определение точки Кюри) и химическим анализом, структурные и морфологические особенности синтезированных кристаллитов изучали методами РФА и сканирующей электронной микроскопией.

Фазовые равновесия в политермическом сечении BaO·0.6 B₂O₃ – 2BaO· Fe₂O₃ изучались вышеперечисленными методами, и ее диаграмма плавкости представлена на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6. Диаграмма плавкости политермического сечения BaO·0.6 B₂O₃ – 2BaO· Fe₂O₃

Из рисунка 1.6 следует, что компоненты образуют сложную систему, являющуюся нестабильным сечением псевдотройной оксидной системы $B_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$. Как и было предположено, она пересекает стабильное сечение $BaB_2O_4 - Ba Fe_{12}O_{19}$ при 45 мол. % Ba $Fe_{12}O_{19}$.

Рентгенофазовый, химический и магнитный анализ подтвердили установленную диаграмму состояния, в которой обнаружена значительная область кристаллизации гексаферрита бария. Это соответствует правилу исключенных сечений, согласно которому в точках пересечения стабильного и нестабильного сечений присутствуют фазы, отвечающие составу компонентов стабильного сечения. Так, отделенные от плавня кипячением в 35%-ном растворе CH₃COOH кристаллиты были подвергнуты магнитной обработке и химическому анализу на содержание Fe и Ba. Он показал, что содержание Fe равно 60.3 %, а Ba –12.3 %, что близко к стехиометрическому гексаферриту бария (60.3 % Fe и 12.3 % Ba), точка Кюри для кристаллов оказалась равной 445 ± 4 °C (теоретически она равна 448 ± 6 °C).

В работе [33] построены диаграммы состояний в системах FeO–BaO, BaO– MgO–Al₂O₃ и FeO–MgO–BaO (рисунки 1.7 – 1.9).



Рисунок 1.7. Диаграмма состояния системы FeO-BaO



Рисунок 1.8. Диаграмма состояния системы FeO-MgO-BaO



Рисунок 1.9. Диаграммы состояния системы BaO-MgO-Al₂O₃

Интерес представляет изучение влияния частичного замещения атомов бария или железа в составе гексаферрита на атомы редкоземельных или переходных металлов. В изученных статьях были предложены для замещения такие вещества и соединения, как: цинк и ниобий [34], титан [35], никель-титан, цинктитан, кобальт-титан [36], магний и цирконий [37], алюминий [38], лантан [39], марганец-титан [40] и другие. В статье [34] рассматривается получение допированного цинком и ниобием гексаферрита бария $BaFe_{12-2x}Zn_xNb_xO_{19}$ со значениями x = 0.2; 0.4; 0.6 и 0.8. Был сделан вывод о том, что допирование цинком и ниобием имеет сильное воздействие на морфологию и размер зерен. Зерна вытягиваются наподобие иголок гексагональной формы.

Магнитные свойства образцов исследовались методом вибрационной магнитометрии. Полученные авторами рентгенограммы позволили сделать вывод о том, что бариевый гексаферрит с малыми включениями цинка и ниобия сохраняет свою гексагональную структуру. Параметр решетки с растет с увеличением концентрации допирующих веществ, в то время как параметр а практически не изменяется. Такое поведение авторы статьи объясняют большим по отношению к Fe³⁺ радиусом ионов Zn²⁺ и Nb4+ (0,645Å / 0,74Å / 0,69Å, соответст-

венно). С помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения изучались только образцы с x=0,2 и 0,8 мол%. Был сделан вывод о том, что допирование цинком и ниобием имеет сильное воздействие на морфологию и размер зерен. Зерна вытягиваются наподобие иголок гексагональной формы.

Изучались изменения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения образцов в зависимости от х [40]. Авторами статьи было замечено, что с ростом х намагниченность насыщения возрастает, а коэрцитивная сила, наоборот, падает.



Рисунок 1.10 - Зависимость магнитных свойств BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO₁₉ от концентрации допирующих веществ [40]



Рисунок 1.11 - Графики зависимостей намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации х меди в составе BaFe_{12-2x}Cu_xMn_xO₁₉ [41]

В работе [41] показано, что в случае допирования медью магнитные свойства, как и параметры кристаллической структуры имеют немонотонный характер с увеличением концентрации меди. Даже самая малая из представленных концентраций (х=0.013) значительно влияет на структурные параметры кристаллической решетки, демонстрирующие нелинейную зависимость вплоть до концентрации х=0.02. Выше данной концентрации наблюдается монотонный спад как намагниченности насыщения, так и коэрцитивной силы, элементарная ячейка же при этой концентрации меди монотонно увеличивается в размерах.

Допирование вольфрамом по данным работы [42], приводит к значительному и монотонному на всем диапазоне концентраций увеличению коэрцитивной силы бариевого гексаферрита. Увеличение коэрцитивной силы связывается с увеличением энергии анизотропии допированного вольфрамом кристалла гексаферрита бария. При этом, отмечается, что серии образцов с цинком и вольфрамом ведут себя прямо противоположным образом, что объясняется как и различными по отношению к размеру иона железа размерами ионов цинка и вольфрама, так и их валентностью. В отличие от серии с цинком, допирование вольфрамом приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки кристаллической решетки (Таблица 1.2.), что приводит к уменьшению Fe-O-Fe связи, а, следовательно, и увеличению обменного взаимодействия между магнитными моментами ионов железа в составе бариевого гексаферрита, что должно привести к увеличению температуры Кюри, однако, этого не возникает, по причине замены некоторых Fe-O-Fe цепочек на цепочки Fe-O-W-O-Fe, и эти два эффекта, в совокупности, приводят к незначительному уменьшению температуры Кюри.

Таблица 1.2. Значения параметров кристаллической решетки вольфрамзамещенного гексаферрита бария [42]

Конц-ция	a	с	V
X	[Å]	[Å]	[Å ³]
0,01	5,893	23,1937	697,54
0,02	5,8929	23,1930	697,52
0,03	5,8928	23,1924	697,46
0,04	5,8923	23,1920	697,33

Полученные значения намагниченности насыщения требуют особого внимания. Абсолютные показатели, полученные из эксперимента, даже при минимальной концентрации вольфрама демонстрируют значительное (на 81.5-71=10.5 едСГСМ/г) увеличение намагниченности насыщения по сравнению с результатами, полученными другими авторами [34-36] для образцов чистого гексаферрита бария. Дальнейшее увеличение концентрации допирующего элемента приводит к плавному спаду намагниченности насыщения, что может быть вызвано наличием атомов вольфрама в обеих магнитных подрешетках.



Рисунок 1.12 - Графики зависимостей намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации х вольфрама в составе BaFe_{12-x}W_xO₁₉ [42]



Рисунок 1.13 – Зависимость температуры Кюри вольфрам – замещенного гексаферрита бария BaFe12-xWxO19 от концентрации замещающего иона [42]



Рисунок 1.14 - Графики зависимостей намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации х цинка в составе BaFe_{12-x}Zn_xO₁₉ [43]

Добавление цинка [43] оказывает монотонное влияние и на структурные, и на магнитные свойства гексаферрита бария. Увеличение параметров кристаллической решетки приводит с увеличением концентрации цинка к плавному уменьшению температуры Кюри, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. При этом особенно важно оценить относительные изменения основных параметров. Так, например, ранее было показано, что при допировании цинком объем элементарной ячейки кристаллической структуры возрастает всего на 0.1%, что приводит к относительно небольшому уменьшению температуры Кюри на 1.5%, в то время как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила уменьшаются на 31.5% и 40.2% соответственно. Заметим, однако, что скорость уменьшения коэрцитивной силы с ростом концентрации не остается постоянной во всем диапазоне исследуемых значений x, хотя изменение параметров кристаллической решетки продолжается.

Такое поведение можно объяснить следующим образом: добавление цинка приводит, помимо уменьшения количества атомов железа в связи с допированием, к увеличению параметров кристаллической решётки и ее объема. Намагниченность насыщения зависит от величины обменного взаимодействия между магнитными атомами железа, которое, в свою очередь, зависит от длины Fe-O-Fe связи. Замещение железа на цинк, имеющий больший ионный радиус, приводит к существенному удлинению упомянутой цепочки, а значит, и к уменьшению обменного взаимодействия. Известно, что цинк при небольшой концентрации будет стараться заменить железо в октаэдрических местах побочной подрешетки [34], что должно приводить к увеличению суммарной намагниченности вследствие ослабления более слабой подрешетки. И действительно, в случае с замещением лантаном [39], при его концентрации менее 0,02 наблюдается небольшое увеличение намагниченности образца. Однако при больших концентрациях существуют два процесса: во-первых, ослабление побочной подрешетки по причине наличия в ней цинка вместо атомов железа, а во-вторых, уменьшение обменного взаимодействия между ионами железа из-за увеличения параметров кристаллической решетки. Суммарно эти два процесса приводят к значительному уменьшению намагниченности образца.

Таким образом, при незначительном добавлении цинка возможно получить материал с существенно более мягкими магнитными свойствами, более подходящий для СВЧ применения, практически не теряя при этом в его температурной стабильности.

 1.4. Проблемы совершенствования технологии производства бариевых гексаферритов

Анализируя отдельные операции технологического процесса получения, как изотропных, так и анизотропных магнитов из феррита бария, необходимо отметить существенное влияние каждой из операций на магнитные параметры конечного изделия. Так, например, существенную роль играют размер и форма

частичек окиси железа, а так же их распределение по размерам [44]. Чем уже кривая распределения и меньше размер частиц окиси железа, тем выше свойства конечного изделия при прочих равных условиях.

Не менее важную роль играют степень перемешивания, температура первого обжига, длительность и интенсификация помола [45 - 48]. В самом деле, различная концентрация BaCO₃ в шихте влияет на степень ферритизации порошка и, следовательно, на температуру и время выдержки при первом обжиге. Наконец, длительность и интенсификация помола влияют на образование дефектов в кристаллической решётке и образование слабомагнитной фазы в порошке, влияние которых на магнитные свойства ликвидируются последующим обжигом. Следовательно, длительность помола, при прочих равных условиях, и температура конечного обжига взаимозависимы.

Важную роль в создании высоких магнитных параметров конечного изделия играют операции прессования и конечного обжига [23, 31, 49, 50]. Чем выше степень текстуры и меньше средний размер зерна, тем выше магнитные параметры готового магнита. При этом важны не только размеры зерён , но и распределение их по размерам. Чем уже кривая распределения, тем выше свойства магнита.

Существенную роль при создании текстуры играют форма и подвижность частиц прессуемого порошка и величина магнитного поля при прессовании. Чем выше однородность порошка, подвижность его частиц и больше поле при прессовании, тем выше степень текстуры, тем ниже температура конечного обжига и время выдержки, и тем меньше средний размер зерна магнита, и, следовательно, при прочих равных условиях, выше коэрцитивная сила.

Теоретические значения предельных параметров магнитов из феррита бария равны [17]:

 $B_r = 0,48$ Тл; $H_{CM} = 1500$ кА/м; (В•Н) _{max} ≈ 60 кДж/м³.

Значения магнитных параметров магнитов, выпускаемых промышленностью, доходят до 75 % от теоретически возможных по B_r и энергии, и едва 25% по коэрцитивной силе. Таким образом, можно ожидать, что дальнейшие работы по повышению свойств будут направлены на повышение коэрцитивной силы, что, естественно, скажется на величине B_r и максимальной магнитной энергии.

Недостатками традиционной технологии являются высокие энергозатраты при синтезе ферритовой шихты и высокая трудоёмкость операции мокрого прессования изделий в магнитном поле, обусловленная малым содержанием ферритовой фазы (не более 50 % масс.) в водной суспензии. Повышению содержания твёрдой фазы в суспензии препятствует магнитное взаимодействие частиц гексаферрита бария, вызывающее их коагуляцию.

Одним из способов решения перечисленных проблем является разработка одностадийной технологии, в которой отсутствует энергоёмкая операция синтеза ферритовой шихты, а содержание твёрдой фазы в суспензии из смеси немагнитных частиц Fe_2O_3 и $BaCO_3$ можно повысить до 75 % масс. [51]. Непрерывный рост объёмов производства гексаферритов бария повышает актуальность разработки малоэнергоёмких и высокопроизводительных технологических процессов, а также использования недефицитного сырья.

Благодаря высокой коэрцитивной силе магнитам из гексаферритов бария можно придать вид плёнки, покрывающей полюсные поверхности магнитопровода, что позволяет снизить массу как самого магнита, так и всей магнитной системы в целом. Однако по традиционной технологической схеме с использованием мокрого прессования невозможно получить магниты с толщиной менее 2 мм. Именно это обстоятельство стимулирует развитие плёночной технологии магнитов из гексаферритов бария

Одним из первых об использовании плёночной технологии в производстве магнитов сообщил на международной конференции «Интермаг-87» представитель фирмы «Фудзи электрокемикал» Ф. Хашимото [52]. В общем суть такой технологии состоит в следующем. Стронциевый ферритовый порошок и органическая связка тщательно перемешиваются в смесителе и прокатываются через

валки, в результате чего получается гибкая плёнка. При этом тонкие магниты в виде пластинок получают вырубкой плёнки с помощью штампа и последующим обжигом.

По сравнению с традиционным методом получение бариевыхмагнитов прессованием магнитных порошков в магнитном поле плёночная технология имеет ряд преимуществ. Это, прежде всего, возможность получать магниты с толщиной менее 2 мм и достичь высокой точности и однородной структуры.

Используя процесс получения плёнки, не трудно изготовить цилиндрические магниты с радиальной анизотропией. Для этого гибкая необоженная плёнка наматывается на сердечник и спекается. Полученный цилиндрический магнит имеет совершенную радиальную ориентацию, высокую магнитную энергию и малый внутренний диаметр.

Большим преимуществом плёночных магнитов является высокая прочность на изгиб, которая достигается за счет приложения высокого давления в процессе прокатки. Свойства плёночных магнитов из гексаферритов бария, производимых на фирме «Фудзи электрокемикал», представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Свойства плёночных магнитов из гексаферритов бария

Марка	В _r , Тл	H_{cm} , $\kappa A/M$	H_{cb} , KA/m	(В Н) _{тах,} кДж/м
B - 35	0,34 - 0,38	223 - 279	207 - 239	23 - 28
B - 36	0,38 - 0,42	215 - 263	205 - 230	29 - 32

Благоприятным фактором для формирования структуры при производстве гексаферритов бария по плёночной технологии является чешуйчатая форма частиц с магнитным моментом, ориентированным вдоль нормали к плоскости чешуйки [53]. Под действием прижимающих усилий между вальцами чешуйчатые частицы ориентируются вдоль направления движения плёнки [51], то есть имеет место так называемый «калландровый эффект». При многократной прокатке удаётся получить более высокую текстуру, чем в традиционной технологии с
прессованием изделий в магнитном поле. Очевидно, что магнитная анизотропия в плёночных магнитах направлена вдоль к плоскости плёнки.

Производители бариевых магнитов в основном используют помол в органической среде, поскольку водные суспензии, получаемые мокрым помолом, неустойчивы из - за растворимости катионов Ba^{2+} в воде (8 г/л при 20 °C). Кроме этого, водные суспензии требуют больших энергозатрат при сушке. По этой же причине готовят смеси для прокатки через валки с использованием в качестве связки клеящие вещества на органических растворителях (раствор каучука в бензине, спиртовой раствор поливинилбутирая и так далее) [51]. Пары органических растворителей, используемых в производстве магнитов (бензин, спирт, трихлорэтилен и так далее), далеко не безвредны для рабочих, даже при соблюдении санитарных норм. Учитывая их пожароопасность и воздействие на окружающую среду, представляется актуальным разработка технологии плёночных магнитов из гексаферритов бария с использованием мокрого помола шихты и водорастворимых связок. Быстрая высыхаемость связки на основе органического растворителя часто вызывает нежелательное изменение свойств массы для прокатки плёнки.

Представляет большой интерес реализация плёночной технологии гексаферритов бария на стандартном оборудовании широко распространённой плёночной технологии производства металлокерамических корпусов интегральных схем, высвобождающемся в результате конверсии.

Весьма актуальным является разработка технологических процессов переработки отходов (в том числе и брака) производства гексаферритов бария. В частности, только на операции разбраковки изделий по геометрическим размерам и внешнему виду количество таких отходов превышает 20 – 30 %. Учитывая тоннаж изделий из гексаферритов бария, переработка отходов важна и с точки зрения охраны окружающей среды.

Одной из проблем, связанных с приготовлением водных суспензий для мокрого прессования и водных шликеров для литья плёнок в производстве гексаферритов бария, является низкая производительность сушильного и помольно-

го оборудования. Главным образом это связано с большим содержанием воды в суспензиях и шликерах, достигагающей 90 объемных %, что снижает полезную загрузку помольного оборудования и является причиной значительных энергозатрат при сушке. Содержание воды определяется условиями обеспечения определённых реологических свойств. Например, суспензии должны находиться в жидкотекучем состоянии, при этом содержание воды в суспензии, обеспечивающее требуемую текучесть, возрастает с увеличением дисперсности порошков.

Повышение производительности помольного и сушильного оборудования достигается приготовлением высококонцентрированных суспензий и шликеров с использованием разжижителей [54]. Разработка разжижителей опирается на достижениях физической и коллоидной химии, изучающей устойчивость порошкообразных систем в жидкой среде [55].

Свойства суспензий определяются природой границы раздела твёрдой фазы с жидкостью. Поскольку поверхность частиц феррита, являясь гидрофильной, хорошо смачивается водой, можно предположить наличие на ней электрического заряда. В общем случае поверхность частиц может быть заряжена как отрицательно, так и положительно. Из - за особенностей кристаллохимического строения ферритов ионы O^{2^-} обычно доминируют на поверхности частиц как более крупные, обеспечивая наличие отрицательного заряда на ней [56]. Однако при погружении частиц феррита в воду возможно изменение заряда поверхности, обусловленное адсорбцией содержащихся там ионов, обладающих хорошим сродством с кристаллической решёткой феррита [57].

По классической теории устойчивости суспензий, основным параметром, определяющим величину и знак заряда на поверхности частиц, является значение pH суспензии [58]. В суспензиях с высоким значением pH поверхность частиц заряжена отрицательно благодаря высокой активности ионов OH^- , а в среде с низким pH поверхность частиц заряжена положительно благодаря активности ионов H_3O^+ .

Наличие электрического заряда на поверхности частиц вызывает диффузию из глубины жидкости ионов противоположного знака, стремящихся компен-

сировать заряд поверхности. Однако эти ионы не могут вплотную приблизится к поверхности частиц вследствие гидратированности молекулами воды. В результате на поверхности частиц образуется двойной электрический слой (ДЭС), от энергии поля которого зависит взаимодействие приближающихся частиц. Толщина ДЭС сильно зависит от концентрации и валентности ионов в суспензии. С увеличением концентрации противоионов у заряженной поверхности уменьшается толщина ДЭС. Это приводит к ослаблению сил электростатического отталкивания между частицами под воздействием сил Лондона - ван дер Ваальса [49].

Уменьшение толщины ДЭС проявляется в уменьшении дзета-потенциала, определяемого зарядом на поверхности гидродинамического объёма частиц. Многовалентные противоионы более эффективно компенсируют заряд на поверхности частиц, что может привести не только к уменьшению дзетапотенциала, но и изменению его знака с образованием тройного электрического слоя [55]. Способность приближения противоионов к поверхности частиц зависит от их объема вместе с гидратной оболочкой. Противоионы с меньшим гидродинамическим объемом легче проникают к поверхности частиц и нейтрализуют их заряд, что увеличивает вероятность коагуляции суспензий.

Следовательно, по описанной выше модели, известной как классическая, устойчивость суспензий максимальна в сильно кислой или щелочной среде вследствие заряженности частиц ионами H₃O⁺ и OH⁻.

При некотором промежуточном значении pH, называемом точкой нулевого заряда, заряд поверхности равен нулю и устойчивость суспензий должна быть минимальной. Эти положения подтверждаются на ферритах различных составов и на них основаны способы регулировки вязкости суспензий изменением значения pH [60]. Однако в случае гексаферритов бария, из-за магнитного взаимодействия частиц, регулировкой pH суспензии нельзя достигнуть существенного уменьшения вязкости, что требует разработки более эффективных методов.

Силы отталкивания между частицами в суспензии не всегда имеют электростатическую природу [55]. Например, наличие на поверхности частиц особой ориентированной структуры адсорбционно-сольватных слоёв при введении в

суспензию олеата аммония, обеспечивает расклинивающее давление между частицами. Адсорбционно-сольватные слои представляют собой слои жидкости с полярными молекулами, находящимися под влиянием электрического поля поверхности и прочно связанные с ней. Эти слои препятствуют сближению и слипанию частиц порошка в суспензии, поскольку слипание частиц требует совершения работы по десорбции молекул адсорбционного слоя.

Классическая модель предсказывает резкое уменьшение устойчивости суспензий при наличии в них многовалентных ионов, сильно искажающих структуру ДЭС. Поэтому она может объяснить высокую неустойчивость суспензий, содержащих полиэлектролиты. Полиэлектролиты широко применяются для очистки сточных вод, поскольку способствуют коагуляции содержащихся в них частиц.

В технологии ферритов с целью получения устойчивых высококонцентрированных суспензий известны такие разжижители, как цитрат аммония и гуммиарабик, содержащие многовалентные ионы [61]. Вопреки ожиданиям из классической модели устойчивости суспензий, применение этих полиэлектролитов обеспечивает низкую вязкость и высокую устойчивость концентрированных суспензий при значительных колебаниях pH среды. Это требует пересмотра существующих представлений о влиянии полиэлектролитов на устойчивость суспензий.

Особо актуальной в производстве гексаферритов бария является проблема получения высокоплотных изделий с мелкозернистой микроструктурой. Задача осложнена тем, что не до конца изучены процессы, происходящие при спекании ферритовых заготовок.

Очевидно, что остаточная индукция постоянных магнитов пропорциональна плотности материала, поскольку поры снижают величину намагниченности насыщения I_s. Для получения высокоплотных материалов необходимо изготовление перед спеканием плотных сырых заготовок. В литературе широко известны эмпирические зависимости между плотностью спеченных изделий и плотностью сырых заготовок [62 – 65].

Как правило, объемная усадка изделий при спекании определяется не только активностью порошка к спеканию и плотностью сырой заготовки, но и неоднородностью по плотности исходной сырой заготовки [63]. Эта неоднородность по плотности часто является причиной формирования трещин в изделиях при спекании. Это явление получило в литературе наименование – «зональное обособление». Трещины образуются в результате разрыва контактов между частицами в рыхлых частях заготовок при спекании [66].

Условно при рассмотрении процессов, происходящих при спекании, выделяют несколько стадий [66]. Начальная стадия спекания характеризуется образованием контактных шеек между частицами. Движущей силой этого процесса является разница между энергией границы зерна, образующейся на контакте, и энергией поверхности, уменьшающейся вследствие диффузионных и других процессов массопереноса. Поэтому начальная стадия спекания проявляется в заметном уменьшении свободной поверхности заготовок, определяемой методом низкотемпературной адсорбции газов, несмотря на незначительную усадку заготовок в целом [67]. Образование контактных шеек способствует увеличению ртутной проницаемости заготовок и связано с увеличением среднего эффективного размера пор в результате их цилиндризации [68].

Повышение дисперсности частиц порошков способствует интенсификации массопереноса при спекании. В работах [67, 69] показано, что с повышением дисперсности порошков значительно снижается температура начала припекания частиц и уменьшения свободной поверхности заготовок. Интенсификация массопереноса в этом случае вызвана не только увеличением вклада поверхностной и зернограничной диффузий, но и увеличением вероятности взаимного проскальзывания частиц.

Массоперенос заметно активируется при наличии легкоплавких примесей в феррите, образующих жидкую фазу на поверхности частиц, вдоль которой облегчена диффузия атомов. Хотя примеси с низкой температурой плавления повышают образование жидкой фазы, необходимо учитывать их растворимость в решетке феррита. Например, Bi₂O₃ растворяется хуже MoO₃, что и объясняет бо-

лее высокую интенсивность массопереноса в случае добавок Bi_2O_3 несмотря на более низкую температуру плавления MoO_3 [70]. Слабо растворимые примеси, сегрегируясь на поверхности частиц, способствуют смещению химического состава поверхностных слоев в сторону эвтектики, снижая там самым температуру плавления. Обычно в исходных компонентах, используемых в качестве сырья в промышленной технологии ферритов, всегда имеется некоторое количество примесей, которые могут существенно изменить картину спекания.

С ростом контактных шеек на начальной стадии спекания изменяется форма частиц и выравнивается кривизна поверхности цилиндризованных канальных пор. выравнивание кривизны поверхности пор соответствует началу промежуточной стадии спекания [71, 72]. К этому моменту усадка заготовок достигает 3 -5 %, а свободная поверхность уменьшается почти в 2 раза [69]. Выравнивание кривизны поверхности не обеспечивает идеальной цилиндризации пор, поскольку их форма определяется равновесным углом между поверхностями поры, состыкованными с границей зерна [64, 65]. Движущая сила массопереноса, вызываемая неоднородностью кривизны поверхности и характерная для начала стадии спекания, с выравниванием кривизны поверхности становится незначительной. Основной движущей силой массопереноса на промежуточной стадии спекания является капиллярное давление поверхности цилиндрических пор.

Особенностью промежуточной стадии спекания является интенсивная усадка заготовок [72]. Усадка заготовок под действием капиллярного давления цилиндрических пор сопровождается сближением центров частиц и уменьшением сечения цилиндрических пор. Необходимым условием сближения частиц является насыщение границ между ними вакансиями. Насыщение границ вакансиями обусловлено наличием избыточной концентрации вакансий вокруг пор. Величина этой избыточной концентрации обратно пропорциональна радиусу кривизны поверхности поры [73]. При сближении центров частиц имеет место аннигиляция вакансий на границах между ними. Затем граница снова насыщается вакансиями, пока в заготовках сохраняются их источники - поры.

Скорость насыщения границ вакансиями обратно пропорциональна их площади. Поэтому при спекании тонкодисперсных порошков имеет место высокая скорость насыщения границ вакансиями, что увеличивает частоту взаимного приближения частиц и, следовательно, усадки.

На промежуточной стадии спекания все еще сохраняется пространственная сетка пор и соответствующая ей высокая газопроницаемость изделий. Но в определенный момент изделия становятся газонепроницаемыми, что говорит о распаде пространственной сетки на отдельно изолированные поры [60]. Распад пространственной сетки и последующая сфероидизация пор соответствуют началу заключительной стадии спекания, характеризуемой интенсивной рекристаллизацией зерен. Это объясняется резким уменьшением торможения рекристаллизации после распада пространственной сетки пор.

Движущей силой рекристаллизации является наличие искривленных границ зерен. Эти границы обладают избыточной энергией, обратно пропорциональной радиусу кривизны, и стремятся выпрямиться. Под действием сформировавшегося результирующего зернограничного натяжения, вызванного изменением равновесного угла между стыкующимися границами, линия стыка приходит в движение, увлекая за собой стыкующиеся границы, снова их искривляя и восстанавливая равновесный угол состыковки. В результате имеет место динамический процесс рекристаллизации зерен, сопровождаемая движением границ и линией их стыка.

В целом скорость рекристаллизации зависит от тормозящего действия пор, включений вторых фаз и примесей, расположенных на границах зерен. Подвижность пор, включений и примесных кластеров сильно зависит от их местоположения. Поры, расположенные на границах зерен, значительно подвижнее пор в объеме зерна. Поры, расположенные на линии стыка трех зёренных границ, легко перемещаются вдоль этих трех плоскостей.

Максимальной подвижностью обладают поры, расположенные в точках пересечения линий стыковки границ зерен, что соответствует вершинам зерен [75]. Мелкие поры обладают более высокой подвижностью по сравнению с

крупными. Однако укрупнение пор вследствие их коалесценции, часто является причиной уменьшения торможения рекристаллизации, что объясняется уменьшением общего количества пор [76]. Коалесценция пор, расположенных по границам зерен, протекает более интенсивно, чем коалесценция пор внутри зерен вследствие вклада зернограничной диффузии. Максимальная скорость коалесценции характерна для пор, расположенных по вершинам зерен [77].

Границы зерен с сегрегированными примесями обладают значительно меньшей подвижностью, чем границы без примесей, поскольку перемещение таких границ связано с соответствующей диффузией примесей [77]. С ростом зерен увеличивается концентрация примесей на границах, вызываемая уменьшением общей площади границ. В результате возрастает торможение рекристаллизации и обеспечивается сохранение мелкозернистой микроструктуры, что очень важно в производстве гексаферритов бария. Этим можно объяснить активацию спекания при наличии примесей, поскольку мелкозернистая микроструктура характеризуется высокой плотностью границ зерен, где происходит аннигиляция вакансий.

Наличие мелкоподвижных пор, включений вторых фаз и примесных кластеров может привести к скачкообразному росту отдельных зерен, называемому вторичной рекристаллизацией [79]. Причиной вторичной рекристаллизации является локальное торможение границ зерен в ходе собирательной рекристаллизации вследствие неоднородного распределения пор, включений вторых фаз и примесных кластеров по объему. Локальное торможение движущейся границы сильно искривляет ее форму. Искривленная граница имеет большую избыточную энергию и после отрыва от центра торможения приобретает высокую скорость. Это является причиной скачкообразного роста отдельных зерен, резко ухудшающего свойства спеченного феррита [80, 81].

Условие отрыва границ зерен от центра локального торможения определяется энергетическим балансом деформированной границы. Поскольку движение границ зерен является термически активируемым процессом, их кинетическая энергия равна энергии теплового движения. Отрыв границ от центров торможе-

ния требует преодоления энергетического барьера, величина которого пропорциональна площади деформированной зоны или квадрату среднего размера зерен G². Следовательно, отрыв возможен при условии:

$$\kappa T \ge \beta G^2 \tag{1.5}$$

где кТ - энергия теплового движения, β - коэффициент пропорциональности.

Из выражения (1.5) следует, что температура начала вторичной рекристаллизации при наличии неподвижных центров локального торможения пропорциональна квадрату среднего размера зерен. Но на практике эта температура менее чувствительна к среднему размеру зерен, что объясняется рядом причин. В мелкозернистой структуре, характеризуемой мелкими подвижными порами, маловероятно образование неподвижных центров локального торможения границ. Высокая плотность границ зерен обеспечивает также небольшую концентрацию сегрегированных примесей на них. В результате уменьшается вероятность образования малоподвижных примесных кластеров и включений вторых фаз, способных оказывать локальное торможение миграции границ [82, 83].

Примесные кластеры в основном образуются на стыках границ зерен [84]. С увеличением концентрации примесей возрастает вероятность образования прослойки примесной фазы вдоль границ зерен. В этом случае торможение рекристаллизации зерен вместо локального приобретает сплошной характер, что обеспечивает образование однородной и мелкозернистой микроструктуры. Следовательно, если малое содержание примесей в материале увеличивает вероятность вторичной рекристаллизации, то большое их содержание ее предотвращает [72, 73].

Влияние примесей на рекристаллизацию сильно зависит от растворимости в ферритах. Примеси с малой растворимостью интенсивней сегрегируют по границам зерен с образованием примесных кластеров и вторых фаз. Наибольшее влияние на процессы рекристаллизации оказывают примеси, образующие с ферритом диаграмму состояния, характеризуемую малой растворимостью в феррите, но значительной растворимостью феррита в примесной фазе. Хорошая раство-

римость феррита в примесной фазе значительно увеличивает объем этой фазы и вероятность ее образования [85]. Растворимость примесей в феррите обычно сильно зависит от температуры. Увеличение их сегрегации по границам зерен при охлаждении изделий после спекания вследствие уменьшения растворимости, часто способствует вторичной рекристаллизации зерен [86]. Для предотвращения этого процесса необходимо увеличить скорость охлаждения.

Из рассмотренных выше закономерностей видно, что активации массопереноса при спекании и повышении тем самым плотности изделий можно достичь повышением дисперсности ферритовых порошков и введением в порошок добавок, интенсивно сегрегирующих по границам зерен. Одновременное введение добавок и использование тонкодисперсных порошков позволяет обеспечить мелкозернистость микроструктуры, что является необходимым условием получения гексаферритов бария с высоким уровнем магнитных свойств.

1.5. Постановка задачи исследования

Из анализа литературных источников следует, что гексаферриты бария нашли широкое применение в производстве постоянных магнитов благодаря уникальному сочетанию высокой коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и низкой стоимости. Благодаря высоким значениям удельного электросопротивления и магнитной анизотропии, модифицированные гексаферриты бария могут быть использованы в качестве подложек приборов СВЧ-электроники. Однако это требует разработки гексаферритов с низким значением тангенса угла потерь и высокими значениями магнитной текстуры и плотности.

Для достижения необходимых электромагнитных свойств гексаферритов бария известны работы по применению изоморфных замещений катионов бария и железа катионами других металлов. В частности, показано, что при легиировании цинком наблюдается монотонное увеличение параметров кристаллической решетки и ее объема, что коррелирует с монотонным уменьшением температуры Кюри. При этом обнаружено существенное

монотонное уменьшение коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. Аналогичные процессы наблюдаются при легировании марганцем, титаном и ниобием.

При допировании медью обнаружен немонотонный характер параметров кристаллической решетки и ее объема. Предложено объяснение немонотонного характера изменений параметров кристаллической решетки и связанных с этим магнитных свойств, обусловленных изменением положения замещаемых ионов. В случае с легированием вольфрамом в гексаферрите бария наблюдается кристаллической уменьшение параметров решетки И незначительное уменьшение Кюри. Предложено объяснение подобной температуры зависимости. Поведение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы позволило дополнить сведения о поведении легирующих ионов в решетке гексаферрита.

Однако, влияние изоморфных замещений на физические свойства и эксплуатационные характеристики гексаферритов бария еще недостаточно изучены, что предопределяет актуальность исследований в данном направлении.

Традиционная технология изготовления гексаферритов бария имеет ряд недостатков. Среди этих недостатков следует выделить недостаточную активность порошков, получаемых измельчением, что приводит к высоким энергозатратам при синтезе ферритовой шихты из исходной смеси ферритообразующих компонентов (Fe₂O₃ и BaCO₃) и высоким энергозатратам при спекании сырых заготовок. Это определяет актуальность исследований по получению порошков с высокой активностью, в частности, путем использования поверхностно-активных веществ на операции измельчения.

Высокая трудоемкость операции мокрого прессования изделий из гексаферритов бария в магнитном поле обусловлена малым содержанием ферритовой фазы (не более 50 % масс.) в водной суспензии. Повышению содержания твердой фазы в суспензии препятствует магнитное взаимодействие частиц Ва - феррита, вызывающее их коагуляцию. Силы сцепления и взаимодействия между частицами затрудняют их ориентацию при мокром прессовании в магнитном по-

ле, что значительно снижает текстуру получаемых заготовок, и соответственно, спеченных магнитов.

Требование к миниатюризации и уменьшению толщины магнитов вызывают актуальность работ по повышению магнитной энергии и в особенности повышению коэрцитивной силы гексаферритов бария. Одним из путей решения задачи повышения уровня магнитных свойств гексаферритов бария является изготовление высокоплотных изделий с мелкозернистой микроструктурой. Для этой цели ферриты можно легировать различными добавками, а также использовать тонкодисперсные порошки. При этом представляет интерес применение добавок, оказывающих одновременное воздействие на процессы формирования микроструктуры и кристаллической структуры.

Исходя из изложенного основными задачами настоящих исследований являлись:

- определение влияния различных добавок и изоморфных замещений на магнитные свойства изделий из гексаферритов бария с целью повышения уровня магнитных свойств как постоянных магнитов, так и подложек для СВЧ-приборов и оптимизации промышленной технологии их производства;

 разработка составов поверхностно-активных веществ для измельчения порошков с целью повыщения эффективности измельчения и активности получаемых порошков, обеспечивающих снижение температур синтеза и спекания гексаферритов бария;

 разрабоотка разжижителей для водных суспензий и шликеров из гексаферритов бария, уменьшающих сцепление между частицами, повышая тем самым текстуру заготовок и магнитов, обеспечивающих повышение производительности помольного и сушильного оборудования, однородности суспензий по химическому составу и предотвращающих налипание суспензий и шликеров на рабочую поверхность технологического оборудования;

- исследование процессов формирования текстуры при мокром прессовании в магнитном поле и ее эволюции при спекании с целью разработки техноло-

гии производства гексаферритов бария с повышенным уровнем магнитной энергии;

- выяснение природы улучшения реологических свойств суспензий и шликеров гексаферритов бария при введении полиэлектролитов.

, , : , (Fe₂O₃ BaCO₃) 1. 2. -1-10. 3. -10 200 2-5 • • 90 – 100 $^\circ$. 4. -10. 5. 6. 900 -~ **»** 1200 ° 4 - 6• 7. 10 - 50, -87 « ≫. • 8. 291 06 400 - 700 / . • , , $1100 - 1300^{\circ}$ 9. •

_

-

-

10.

2.

2.1.

50

•

,

•



•

2.1.

,

Ba

,

	,				,	
			%	•		
			SiO ₂ Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Na ₂ O			
Fe ₂ O ₃	6-09-4783-83	-1	0,02	0,02	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	6-09-4816-80	-2	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	14-15-157-87		0,02	0,02	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	14-15-157-87	-1	0,03	0,03	0,02	0,03
Fe ₂ O ₃		SIDMAR 1	0,01	0,06	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃		SIDMAR 2	0,01	0,05	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃		SIT 010	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃		SIT 020	0,02	0,02	0,02	0,02

CaCO₃, SiO₂, CaSiO₃,

•

(2.1)

:

,

 $H_3BO_3,\ BN,\ AL_2$ $_3$.

-4

 $= d_1/d_2$

•

,

-30,

».

«

$$d_1 -$$
;
 $d_2 -$.
-4
-8.
«Derivatograf Q-1500D»
« » ().

$$\frac{d\mathbf{r}}{dT} = \mathbf{K}_{0} \exp\left(-\mathbf{E}/\mathbf{R}T\right) \cdot (1 - \alpha)^{n}$$

$$\alpha - ,$$

$$- ,$$

$$- ,$$

$$\mathbf{R} - ,$$

$$\mathbf{R} - ,$$

$$\mathbf{n} - .$$

$$\left(\mathbf{n} \right)$$

$$(2/2)$$

,

,

$$T_{1} \quad 2\cdots \qquad , \qquad :$$

$$\Delta \lg \left(\frac{dr}{dT}\right) = n\Delta \lg (1-r) - \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_{1}} - \frac{1}{T_{2}}\right) \qquad (2.3)$$

$$1/_{1} - 1/_{2} \qquad \Delta \lg (d\alpha/dT)$$

$$\Delta \lg (1-\alpha). \qquad , \qquad , \qquad ,$$

n.

EMG-6661 .

-3 (). , (-25 , _ 25). 0,193728 . Mn.

PDWin 4.0.

CuK -

6

PDF2.

-7, (100 3-4). () ξ –

•

•

- -673 .

•

 τ_1 τ_2 . 100 , -

 $10...15 \quad . \qquad \tau_{2}/\ \tau_{1}= \ -$

,

 $\tau_1 = 5...7$; $\leq 1,2.$ $\geq 1,2$

•

(Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺)

,

•

2.2.

.

,

•

-

(H), (Br), (H), (), ($)_{max}$ - 541 -40015, 8-6 8-10. 1-8 0,01 1,6 .

(20 ± 5)

-1

± 5%,

•

() $_{max} \pm 8\%$ 0,95.

•

φ>:

,

$$<\cos^{2} \{ >= \frac{\int_{0}^{f/2} I \sin\{\cos^{2} \{d\}}{\int_{0}^{f/2} \sin\{d\}}$$
(2.4)
$$I = \int_{0}^{2f} I(s) ds$$
(2.5)







(

[87].

,

[88].

,

,

,

-40, -20, -10

•

,

,

,

,

•

I,

,

,

•

-5/3 -1/0.

,

-10/7,

-8

,

•

-8.

0,2 .

•

10⁵.

100-200 , . . $1 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$.

«Carl Zeiss»

INKA ENERGY-400.

SEM LEO-420

100

HCl,

-100

-2

5-

-

 $5 \cdot 10^3$, 10

,

•

 10^3 , 15 $\cdot 10^3$,

10%

50% HCl.

(

,

,

5639-82,

)

Delphi

,

:

•

D/Ph_lus\".LmuОткрыты		Сохранить паремет	гры Респоеделания
Обрабітать	Тслькораотитеть	Запсузить параинат	гры Парес ёт трлек в мкм
Реорошо інс, Эр	Уролинению	Количество частиц	Средняя длина гозниции и о
300	100	78*	10,6313602691156
I.вет ности (Linapez	Лоля частин, %	Оредний дисметр, мкм
нел ій 🔫	1	33,64973958+3+33	3,334239-6598639
Мин посноль си	Макс посшаль ли	Mar- Anemally Mrm	Оредны-тограде, мкм2
1 III -	2001	12,7	14,6850247590703
Учитьва в не ц	елые кастицы	Peoridoo	р інстость
Диаладон я	ркастей частиц	Dmax/DE 3.8039165	825 🦡 📶 153770852
· E0	ſ	Рос-ет физическихи	весичин ПОчитать спулям
		Эбсоботанное изобр	ожение Паредоль в Ехсеі







•

2.2 -

,

,

(2.2),



, « »,





2.3 -





Microsoft Excel.

2.2	2.4		
5639-82.			
,			(
2.2)		,	
		,	

,

2.2 -

5639-82.

				,
			5639-	
			82	
14	80	969	2,7	2,7
12	40	864	5,6	5,6
10	10	3240	11,0	11,0
9	10	1415	15,0	14,9
8	10	745	22,0	21,5
7	10	480	31,0	30,7
6	10	255	44,0	44,1
5	10	132	62,0	61,7
4	10	67	88,0	88,1
3	10	32	125,0	125,2



2000,

600 dpi.



6 240



2.5 -

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕКСАГО-НАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ BaFe₁₂O₁₉ и BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (Me – Al; Ga; Sc)

3.1. Влияние модифицирующих добавок на свойства магнитов из гексаферритов бария

С целью повышения уровня магнитных свойств магнитов из бариевых ферритов в ферриты вводились различные добавки, оказывающие одновременное воздействие на процессы формирования микроструктуры и реальной кристаллической структуры.

Известно [27], что для увеличения коэрцитивной силы бариевых ферритов необходимо иметь мелкозернистую микроструктуру с размером зерен не более 1 мкм, чтобы каждое зерно приближалось к монодоменной частице. В таком случае затрудняется перемещение доменных стенок, при условии, что толщина доменных стенок меньше толщины прослойки межзеренной фазы. Поскольку толщина доменных стенок обратно пропорциональна константе кристаллографической анизотропии, представляет интерес легирование бариевых ферритов добавками, повышающими кристаллографическую анизотропию, тормозящих рост зерен и повышающих толщину прослойки межзеренных фаз.

Установлено [89], что при легировании бариевых ферритов Al_2O_3 , Ga_2O_3 и Sc_2O_3 происходит изменение коэрцитивной силы (рисунок 3.1), обусловленной изменением параметров кристаллической решетки (рисунки 3.2 и 3.3). Уменьшение параметра решетки может привести к росту косвенного обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и соответствующего возрастания константы кристаллографической анизотропии (K₁). Максимальное значение коэрцитивной силы по намагниченности достигнуто при легировании 10 % масс. Al_2O_3 . Это можно объяснить меньшим радиусом ионов Al^{3+} (0,057 нм) по сравнению с ионами Fe^{3+} (0,067 нм). Однако при этом существенно снижается остаточная индукция Br (рисунок 3.4), что вызывает заметное уменьшение магнитной энергии

(BxH)_{max}. Показано, что оптимальный уровень свойств достигается при введении 0,005 – 0,10% масс. Al₂O₃.



Рисунок - 3.1. Влияние добавок Al₂O₃ (1), Sc₂O₃ (2) и Ga₂O₃ (3) на коэрцитивную силу по намагниченности бариевых ферритов.



Рисунок 3.2. Влияние изоморфных замещений оксида железа в гексаферритах с общей формулой BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (1 - Al₂O₃), (2 - Sc₂O₃), (3 - Ga₂O₃) на параметр кристаллической решетки а



Рисунок 3.3. Влияние изоморфных замещений оксида железа в гексаферритах с общей формулой BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (1 - Al₂O₃), (2 - Sc₂O₃), (3 - Ga₂O₃) на параметр кристаллической решетки с



Рисунок - 3.4. Влияние добавок Al₂O₃(1), Sc₂O₃(2) и Ga₂O₃(3) на коэрцитивную силу по намагниченности бариевых ферритов.

Использование добавок Sc_2O_3 с большим, чем у катионов Fe^{3+} ионным радиусом катионов металла (Sc^{3+} 0,083 нм) приводит к снижению коэрцитивной

силы (рисунок 3.1). Замещение ионами Ga³⁺с радиусом (0,062 нм), близким к ионам Fe³⁺, незначительно влияет на коэрцитивную силу. Следовательно, для повышения коэрцитивной силы в производстве постоянных магнитов целесообразно замещение оксидом алюминия, для снижения коэрцитивной силы для материалов CBЧ-техники целесообразно замещение оксида железа оксидом галлия.



Рисунок - 3.5. Влияние добавок $Al_2O_3(1)$, $Ga_2O_3(2)$ и $Sc_2O_3(3)$ на остаточную индукцию бариевых ферритов.

Показано [89], что увеличение коэрцитивной силы бариевых ферритов при легировании H_3BO_3 , CaCO₃ и SiO₂ (рисунок 3.6) обусловлено формированием на межзеренных границах прослоек немагнитной стеклофазы, эффективно тормозящей движущиеся доменные стенки. С другой стороны, эти добавки при высокотемпературном спекании активируют процессы спекания бариевого феррита и тормозят рост зерен в ходе рекристаллизации. Все это способствует получению плотной мелкозернистой структуры, обеспечивающей повышение коэрцитивной силы.



Рисунок - 3.6. Влияние добавок H₃BO₃ (1), SiO₂ (2) и CaCO₃ (3) на коэрцитивную силу по намагниченности бариевых ферритов.

Установлено [89], что при легировании бариевого феррита метасиликатом кальция CaSiO₃ имеет место более заметное возрастание коэрцитивной силы, чем при комбинированном введении CaCO₃ и SiO₂ (рисунок 3.7). Это, видимо, связано с меньшей растворимостью CaSiO₃ в кристаллической решетке бариевого феррита по сравнению с растворимостью CaCO₃ и SiO₂. Установлено, что при дошихтовке 1 % масс. CaCO₃ и 0,5 % масс. SiO₂ образующая прослойка зернограничной фазы имеет меньшую толщину, чем в случае дошихтовке 1 % масс. CaSiO₃.



Рисунок - 3.7. Влияние добавок CaCO₃ (1) и CaCO₃ + SiO₂ (2) в соотношении 2 :1 на коэрцитивную силу по намагниченности бариевых ферритов

Исследования показали [89], что добавки борной кислоты в шихту бариевого феррита позволяют повысить не только коэрцитивную силу, но и остаточную индукцию магнитов. Однако вследствие водорастворимости борной кислоты часть борной кислоты выводится из шихты в процессе отстаивания суспензии, а также в ходе мокрого прессования вместе с отсасываемой водой. Это вызывает нестабильность электромагнитных свойств магнитов. Поэтому в данной работе в качестве борсодержащих добавок использовали нитрид бора и аморфный бор, не обладающие растворимостью в воде.

Установлено [89], что нитрид бора и аморфный бор под действием температуры на воздухе разлагаются с образованием оксида бора. Уже при 600°С оксид бора плавится и образует жидкую фазу, активируя процессы массопереноса при спекании. В результате повышаются плотность и остаточная индукция бариевого феррита (рисунки 3.8 и 3.9). Данные, полученные на опытных образцах, позволяют сделать вывод об идентичности влияния добавок борсодержащих соединений на микроструктуру, температуру спекания, плотность и электромагнитные параметры бариевых ферритов. Оптимальное количество борсодержащих добавок составляет 0,02 - 0,05 % масс.



Рисунок - 3.8. Влияние добавок борной кислоты (1), нитрида бора (2) и аморфного бора (3) на плотность бариевого феррита (температура спекания 1230 °C).



Рисунок - 3.9. Влияние добавок борной кислоты (1), нитрида бора (2) и аморфного бора (3) на остаточную индукцию бариевого феррита (температура спекания 1230 °C).

Исследования показали, что замена борной кислоты на бор аморфный возможна лишь при изготовлении бариевых ферритов стехиометрического состава BaO и Fe₂O₃ (n=6). Уменьшение стехиометрического соотношения до n=5,6 приводит к снижению коэрцитивной силы магнитов при введении в ферритовый порошок бора аморфного (рисунок 3.10).



Рисунок - 3.10. Влияние добавок аморфного бора на коэрцитивную силу феррита $BaO \cdot nFe_2O_3$: 1 - n = 6; 2 - n = 5,6.

В промышленных условиях предполагается производство бариевых ферритов стехиометрического состава BaO·nFe₂O₃. Поэтому бор аморфный может быть рекомендован для использования его в составе комплексной легирующей добавки к порошку феррита бария.

В случае добавок нитрида бора (рисунок 3.11) уменьшение стехиометрического соотношения бариевых ферритов с n=6 до n=5,6 практически не влияет на зависимость коэрцитивной силы магнитов от количества вводимой добавки. Это, видимо, связано с тем, что нитрид бора, в отличие от аморфного бора, практически не проникает в кристаллическую решетку бариевого феррита, даже при недостатке Fe₂O₃ (n=5,6), и тем самым обеспечивает формирование тонкой прослойки зернограничной фазы, эффективно тормозящей движение доменных стенок. Установлено, что использование в качестве борсодержащей добавки карбида бора не позволяет повысить уровень электромагнитных параметров бариевых ферритов (рисунок 3.12). Это видимо, связано с тем, что карбид бора под действием температуры на воздухе плохо разлагается с образованием оксида бора и не образует жидкую фазу при спекании бариевыхферритов.



Рисунок - 3.11. Влияние добавок нитрида бора на коэрцитивную силу феррита Ва $O \cdot nFe_2O_3$: 1 - n = 6; 2 - n = 5,6.


Рисунок - 3.12. Влияние добавок карбида бора на коэрцитивную силу феррита ВаO·nFe₂O₃: 1 - n = 6; 2 - n = 5,6.

Установлено, что при введении малых добавок нерастворимых в воде соединений бора (нитрид бора, аморфный бор), наблюдается снижение температуры спекания бариевых ферритов в среднем на 30°С, при этом удается повысить плотность ферритов и коэрцитивную силу примерно на 2-4%.

3.2. Влияние изоморфных добавок на структуру и свойства бариевых ферритов

Коэрцитивная сила (H_C) анизотропных текстурированных поликристаллических ферритов бария в случае процесса перемагничивания по механизму вращения вектора намагниченности однодоменных кристаллитов при комнатной температуре теоретически должна превышать 1385 кА/м [27]. На практике же она в несколько раз ниже. В основном это связано с тем, что в действительности процесс перемагничивания магнитотвердых ферритов бария реально осуществляется не только по механизму вращения вектора намагниченности, но и по механизму смещения доменных границ [27]. Появление доменных границ у ориентированного ансамбля однодоменных частиц анизотропных ферритов бария или бария указывает на то, что межзеренные границы не оказывают существенного препятствия для перехода доменной границы с одного кристаллита на другой. Препятствием в этом случае могут служить поры, немагнитные включения и межзеренные (внутризёренные) прослойки, с более высокой коэрцитивной силой, чем у однодоменного (многодоменного) кристаллита.

С целью формирования высококоэрцитивных межзеренных прослоек в работе в качестве добавок к бариевым ферритам использовались твердые растворы BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉, SrAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ гексагональной структуры типа M [90]. Синтез твердых растворов BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉, SrAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ проведен твердофазным методом, удельная намагниченность насыщения при 298 К и температура Кюри которых были соответственно равны 28,4; 26,7 Гс см³/г и 635, 650 К. Порошки этих ферритов-алюминатов были использованы в качестве добавок к порошкам феррита бария для изучения их влияния на коэрцитивную силу Hc и (B·H)_{max} изотропных и анизотропных образцов феррита бария. Установлено, что в процессе спекания добавка, например, феррита-алюмината бария BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ к ферриту бария BaFe₁₂O₁₉ приводит к образованию тонкого слоя твердого раствора Ba_{1-x}Sr_xAl_yFe_{12-y}O₁₉, кристаллическая структура которого изоморфна, а коэрцитивная сила в несколько раз больше, чем у феррита бария BaFe₁₂O₁₉.

Образование такого высококоэрцитивного тонкого слоя на поверхности частиц феррита бария протекает по механизму взаимной диффузии (преимущественно поверхностной) ионов Ba^{2+} , Al^{3+} феррита-алюмината $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ и ионов твердого раствора феррита-алюмината служит барьером для смещения доменных границ между спекшимися однодоменными кристаллитами. Если в ходе спекания происходит также рост отдельных кристаллитов до многодоменного состояния, то высококоэрцитивная прослойка твердого раствора $Ba_{1-x}Sr_xAl_yFe_{12-y}O_{19}$, вероятно, будет располагаться внутри такого крупного кристаллита. Это связано с тем, что ее местонахождение будет определяться первоначальной поверхностью кристаллита, на котором высококоэрцитивная прослойка образовалась до процесса рекристаллизации. Такие высококоэрцитивные прослойки внутри многодоменного кристаллита также будут препятствовать смещению доменных границ при перемагничивании образца. При частичном подавлении процесса смещения доменных границ должна возрасти коэрцитивная сила и (B·H)_{тах} керамических постоянных магнитов. Для изучения влияния порошков Ba(Sr)Al_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ на коэрцитивную силу и (B·H)_{тах} изотропных образцов феррита бария были приготовлены исходные смеси порошков. Одна их них состояла из порошка BaFe₁₂O₁₉ и широко используемой комплексной добавки (1 % CaCO₃, 0,25 % SiO₂, 0,3 % H₃BO₃ от массы BaFe₁₂O₁₉). Другие смеси кроме этой добавки содержали 0,45; 0,75; 1,0; 1,5 % порошка BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ или SrAl_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉. Порошки прессовались в таблетки диаметром 10 мм и высотой 10 мм под давлением 25-30 МПа. Обжиг прессзаготовок проведен в воздушной атмосфере при температуре 1433 К в течение 3 ч. Определение H_{cB}, H_{cM}, удельной намагниченности насыщения σ_s , остаточной удельной намагниченности σ_r выполнено на гистерезисографе в полях 500-600 кA/м. Изменение H_{cB} и (B·H)_{тах} полученных образцов в зависимости от количества введенной добавки Ba(Sr)Al_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ показано на рисунках 3.13 и 3.14. Их анализ показывает, что свойства изотропных образцов, содержащих помимо комплексной добавки (CaCO₃, SiO₂, H₃BO₃) еще и Ba(Sr)Al_{2,5}Fe_{9,5}O₁₉ в количестве от 0,45 до 1,5 %, были лучше, чем свойства образцов без этой добавки.

Более эффективное положительное влияние на H_{cB} и $(B \cdot H)_{max}$ изотропных образцов феррита бария оказывает добавка $SrAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ в количестве 0,75 % масс [90].



Рисунок - 3.13. Зависимость коэрцитивной силы по индукции H_{cB} изотропных образцов постоянных магнитов, обожженных при температуре 1433 К (3 часа) от количества вводимой в шихту добавки BaAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ (1), SrAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ (2).



Рисунок - 3.14. Зависимость магнитной энергии (В·Н)_{max} изотропных образцов постоянных магнитов, обожженных при температуре 1433 К (З часа) от количества вводимой в шихту добавки SrAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉.

Анизотропные образцы феррита бария были получены из смеси, содержащей только комплексную добавку (1 % CaCO₃, 0,25 % SiO₂, 0,3 % H₃BO₃) и смесей, содержащих кроме этой добавки еще по 0,45 % BaAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ или SrAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉. Прессование образцов диаметром 25 мм и высотой 12-15 мм осуществляли в магнитном поле напряженностью 6 кЭ под давлением 25-30 МПа. Обжиг прессовок на воздухе проведен при температурах 1433, 1453 К в течение 3 часов. Для 3-4 образцов при комнатной температуре определены _вH_c, _мH_c, (B·H)_{max}. Анализ средних значений магнитных параметров каждой партии образцов, полученных при температурах обжига 1433 К (таблица 3.1), показал, что анизотропные образцы, содержащие кроме комплексной добавки (CaCO₃, SiO₂, H_3BO_3) и добавку BaAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ (шихта №2) имели средние величины _вH_c, _мH_c, (B·H)_{max} соответственно на 7,9; 10; 4,7 % более высокие значения, чем у образцов, у которых эта добавка BaAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ отсутствовала (шихта №1). Эти же параметры _вH_c, _мH_c, (B·H)_{max} были выше у образцов, содержащих кроме комплексной добавки и добавку SrAl_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ (шихта №3). В таблице приведены также средние значения магнитных параметров анизотропных образцов, полученных при температуре обжига 1453 К.

Таблица 3.1. Средние значения магнитных параметров H_{cB}, H_{cM}, (B·H)_{max} анизотропных образцов феррита бария, обожженных при 1433, 1453 К.

N⁰	Состав добавок к	Температура обжига			Температура обжига		
ших-	порошку	1433 К			1453 K		
ТЫ	$BaFe_{12}O_{19}$	H _{cB} ,	H _{cM} ,	$(B \cdot H)_{max}$	H _{cB} ,	H _{cM} ,	$(B \cdot H)_{max}$
		кА/м	кА/м	кДж/м ³	кА/м	кА/м	,
							кДж/м ³
	1 % CaCO ₃ +						
1	0,25 % SiO ₂ +	231,7	246,7	28,00	129,0	157,5	18,50
	0,3 % H ₃ BO ₃						
	1 % CaCO ₃ +						
	0,25 % SiO ₂ +						
2	0,3 % H ₃ BO ₃ +	250,0	271,7	29,33	198,5	232,5	26,75
	0,45%						
	BaAl _{2,5} Fe _{9,5} O ₁₉						
	1 % CaCO ₃ +						
	0,25 % SiO ₂ +						
3	0,3 % H ₃ BO ₃ +	250,0	266,7	29,33	198,0	220,0	29,80
	0,45%						
	SrAl _{2,5} Fe _{9,5} O ₁₉						

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает еще большую эффективность влияния предложенной нами добавки $Ba(Ba)Al_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ на H_c , $(B \cdot H)_{max}$, хотя все магнитные параметры этих образцов были намного ниже, чем у образцов, обожженных при 1433 К. Так, образцы, содержащие 0,45 % $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ (шихта №2), имели H_{cB} , H_{cM} , $(B \cdot H)_{max}$ в среднем соответственно на 53,9; 47,6; 44,5 % более высокие значения, чем у образцов, в которых эта добавка отсутствовала. Эти же параметры H_{cB} , H_{cM} , $(B \cdot H)_{max}$ образцов, содержащих феррит-алюминат бария $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ (шихта №3), также были выше на 53,5; 39,6; 47,0 %, чем у образцов шихты №1.

Магнитные свойства анизотропных образцов магнитотвердых ферритов бария зависят не только от плотности, величины зерна, но и от степени текстуры. При снятии рентгенограммы анизотропного образца с поверхности, перпендикулярной направлению магнитного поля при прессовании, наличие текстуры приводит к увеличению интенсивности рефлекса (008) и к уменьшению интенсивности рефлекса (107).

Обычно степень текстуры определяют по отношению интенсивности рентгеновского рефлекса (107) текстурированного образца к интенсивности этого рефлекса с изотропным расположением кристаллитов. Однако при набивании порошка феррита в кювету для снятия рентгенограммы происходит некоторая ориентация кристаллитов, что не дает возможность точно определить интенсивность рефлекса (107) для изотропного положения кристаллитов. В связи с этим о степени текстуры мы качественно судили по отношению интенсивности рефлекса (107) к интенсивности рефлекса (008) анизотропного образца. Чем меньше значение этого отношения, тем выше степень текстуры и тем более высокие значения H_c, (B·H)_{max} могут быть у анизотропного образца, если этому благоприятствуют и другие параметры, например, размер зерна. Но такая корреляция соотношения интенсивностей рефлексов (107) к (008) и магнитных параметров наблюдались не на всех анизотропных образцах. Например, один из анизотропных образцов, полученный ИЗ шихты <u>№</u>2 (присутствовала добавка $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$) имел самое высокое значение $(B \cdot H)_{max} = 31 \text{ кДж/м}^3$ среди образцов, обожженных при 1453 К. Однако этот образец имел не самое низкое значение отношение интенсивностей рефлексов (107)/(300); то есть степень его текстуры была намного ниже, чем у образцов с более низким значением (B·H)_{max}. Отсюда можно предположить, что величина (B·H)_{max} этого образца была бы выше, чем 31 кДж/м³, если бы он имел более высокую степень текстуры. Следовательно, положительное влияние на H_c, (B·H)_{max} предложенной нами добавки Ba(Sr)Al_{2.5}Fe_{9.5}O₁₉ можно существенно увеличить по сравнению с данными, приведенными в данной работе.

3.3.Влияние изоморфных замещений на структуру и свойства лантансодержащих бариевых ферритов

В работе [91], на основе изучения магнитных свойств твердых растворов $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ показано, что твердый раствор $Ba_{0,7}La_{0,3}Fe_{11,7}Zn_{0,3}O_{19}$ может обеспечить получение бариевых анизотропных постоянных магнитов с величиной (BH)_{max} равной 41 кДж/м³. Столь заметное повышение (BH)_{max} при наблю-

дающемся уменьшении коэрцитивной силы и поля анизотропии в случае частичного замещения ионов бария Ba^{2+} ионами лантана La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} достигнуто за счет роста намагниченности и остаточной индукции феррита. При этом увеличение намагниченности объясняется расположением немагнитных ионов цинка в тетраэдрических положениях 4f₁ вместо ионов Fe^{3+} , магнитный момент которых направлен антипараллельно магнитному моменту ионов Fe^{3+} , расположенных в октаэдрических позициях 4f₂.

Следует отметить, что магнитные свойства твердых растворов на основе феррита бария $Ba_{1-x}La_xMe_xO_{19}$ (Me-Zn, Mg) рассмотрены в [92], а свойства ферритов $LaMeFe_{11}O_{19}$ (Me-Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Mg) в случае полного замещения ионов Ba^{2+} в $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Me_xO_{19}$ (x=1) ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами двухвалентных металлов изучены в [93]. При этом с целью поиска перспективного магнитного материала для вертикальной записи информации интенсивно исследовались магнитные свойства твердых растворов на основе феррита бария $BaFe_{12}O_{19}$, в котором часть ионов железа замещается парой ионов $Ti^{4+} - Me^{2+}$ ($Me-Co, Ni, Cu, Mn, Zn^{2+}, Mg^{2+}$) [94]. Приведённые выше сведения указывают на необходимость поиска новых составов постоянных магнитов на основе феррита бария для применения в различных областях технического прогресса.

В работе проводились исследования влияния частичного замещения в твердых растворах на основе феррита бария ионов Ba^{2+} ионами лантана La^{3+} и эквивалентного количества ионов трехвалентного железа Fe^{3+} ионами двухвалентного металла (Cd, Mn_{0,5}Zn_{0,5}) на кристаллохимические и магнитные свойства гексаферрита бария [95].

Синтез изучавшихся ферритов проводился по керамической технологии из оксидов Fe_2O_3 , ZnO, La₂O₃, CdO и карбонатов бария BaCO₃, марганца MnCO₃ (марки ч.д.а.). Смешение и помол смесей порошков исходных веществ с заданным соотношением компонентов проводился в планетарной мельнице «Puluerisette 6» фирмы Fritsch с использованием размольных стаканов и мелющих шаров из диоксида циркония. Помол осуществлялся в среде этилового

спирта в течение 4–5 ч. Ферритизирующий обжиг исследованных составов в виде таблеток проводился на воздухе при 1473 К в течение 4 ч. Синтезированные образцы дробились в стальной ступке и размалывались в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 4 ч. Окончательное спекание ферритов осуществлялось на воздухе при 1453 К (2 ч). Рентгеновские дифрактограммы снимались на аппарате ДРОН-3М в излучении CuK_{α} . Параметры элементарной ячейки *а* и *с* определяли путем полнопрофильного анализа по Ритвельду (программа FullProf).

Удельная намагниченность σ измерялась методом Фарадея в эвакуированных ампулах в магнитном поле 8,6 кЭ в интервале температур 77–800 К. С использованием зависимостей $\sigma = f(T)$ путем экстраполяции удельной намагниченности на ось температур до нулевой величины для каждого состава определялась температура Кюри T_c .

Как следует из данных рентгенофазового анализа, все исследованные составы, за исключением состава системы $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ с x=0,5, являются однофазными и имеют гексагональную структуру магнетоплюмбита, параметры aи c которой немонотонно изменяются при увеличении степени замещения ионов бария Ba^{2+} ионами лантана La^{3+} и ионов железа Fe^{3+} ионами кадмия Cd^{2+} или парой ионов ($Mn_{0,5}^{2+}Zn_{0,5}^{2+}$) (рисунок 3.15).

В системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ увеличение степени замещения x от 0 до 0,2 приводит к росту параметра a от 5,860 Å до 5,891 Å, а при дальнейшем росте x наблюдается наоборот его уменьшение, а затем снова увеличение (рисунок 3.15 а, кривая 1). Аналогичные изменения при увеличении x претерпевает и параметр решетки c (рисунок 3.15 б, кривая 1).



a)



Рисунок 3.15. Зависимость параметров кристаллической решетки a (a) и c (б) от степени замещения в твердых растворах $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ (1) и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO_{19}$ (2).

В системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_xO_{19}$ увеличение степени замещения ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} парой ионов $(Mn_{0.5}^{2+}Zn_{0.5}^{2+})$ приводит сначала к увеличению параметра а от величины 0,5857 нм для $SrFe_{12}O_{19}$ до значения 0,5876 нм для TBepdoro раствора $Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{11.9}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_{0.1}O_{19}$, а затем он практически не меняется и равен 0,5874–0,5876 нм (рисунок 3.15 а, кривая 2). Параметр с кристаллической решетки системы $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_xO_{19}$ сначала уменьшается от величины 2,2948 нм для $SrFe_{12}O_{19}$ до значения 2,3052 нм для TBepdoro раствора $Ba_{0.7}La_{0.3}Fe_{1.1.7}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_{0.3}O_{19}$, а затем увеличивается до значения 2,3146 нм (x=0,8) (рисунок 3.15 б, кривая 2). Такое сложное изменение параметров решетки *a* и *c* исследованных твердых растворов от степени замещения *x*, вероятно, связано с тем, что радиус ионов La^{3+} (1,04 Å) меньше радиуса ионов Ba^{2+} (1,90 Å), а радиусы ионов Cd^{2+} (0,99 Å), Mn^{2+} (0,91 Å), Zn^{2+} (0,83 Å), наоборот, больше радиуса ионов Fe^{3+} (0,67 Å) [93]. К тому же размер ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} зависит от их спинового состояния, которое может меняться при изменении состава.

Следует отметить, что экстраполяция прямолинейной части зависимости параметров *a* и *c* для твердых растворов $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ от степени замещения (*x*=0,3; 0,4; 0,5) до *x*=0 (рисунок 3.15 а, кривая 1, пунктирная линия) дает значения этих параметров соответствующих базовому составу $BaFe_{12}O_{19}$. Отсутствие в системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO_{19}$ изменения параметра *a* в области составов со значениями $x \ge 0,35$, казалось бы, указывает на достижение предела замещения. Однако в этой системе в интервале изменения *x* от 0,5 до 0,8 происходит некоторое изменение параметра *c* (рисунок 3.15 б, кривая 2) и наблюдается значительное снижение температуры Кюри (рисунок 3.16 б, кривая 2), что указывает на отсутствие достижения предела замещения.



Рисунок – 3.16. Концентрационные зависимости намагниченности n_B при 77 К (а) и температуры Кюри T_C (б) твердых растворов $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ (1), $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO_{19}$ (2) и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ (кривая 3 – значение n_B при 298 К [4]).

Что касается изменения температуры Кюри T_c исследованных составов, что наблюдаемое её уменьшение по мере увеличения концентрации замещающих ионов связано с ослаблением косвенного обменного взаимодействия из-за вхождения немагнитных ионов в тетраэдрические положения вместо трёхвалентных ионов железа. Такой процесс всегда сопровождается снижением обменного взаимодействия, ответственного за абсолютное снижение температуры Кюри, что и подтверждается результатами проведённых исследований.



Рисунок - 3.17. Температурная зависимость удельной намагниченности σ твердых растворов системы Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO₁₉: 1) x = 0,2; 2) x = 0,5; 3) x = 0,8



Рисунок – 3.18. Температурная зависимость удельной намагниченности σ твердых растворов системы Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO₁₉: 1) x = 0,2; 2) x = 0,5; 3) x = 0,8

На рисунках 3.17 и 3.18 приведены температурные зависимости удельной намагниченности исследованных твердых растворов $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_xO_{19}$. Из представленных данных видно, что повышение степени замещения в исследованных системах приводит к закономерному уменьшению намагниченности и температуры Кюри, что также указывает на образование твердых растворов при частичном замещении бария на лантан и железа на кадмий и $Mn_{0.5}Zn_{0.5}$. Исходя из полученных значений удельной намагниченности при -196°C (σ_{77}), по формуле $n_B = \frac{\sigma_{77} \cdot M}{5585}$ (где M – молярная масса твердого раствора, 5585 – магнитный момент одного моля магнетонов Бора) рассчитаны значения намагниченности n_B , выраженной в магнетонах Бора на одну формульную единицу твердого раствора. Для феррита бария BaFe₁₂O₁₉ она оказалась равной 15,16 μ_B , что ниже величины 19,7 μ_B , определенной для BaFe₁₂O₁₉ при абсолютном нуле в магнитном поле 13 кЭ [97]. Это обстоятельст-

во указывает на то, что использованное в работе магнитное поле 700 кА/м при измерениях удельной намагниченности оказалось недостаточным для достижения полного магнитного насыщения.

В системах $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_xO_{19}$ увеличение степени замещения x от 0 до 0,2 приводит к уменьшению намагниченности от 15,16 μ_B соответственно до 13,84 и 12,33 μ_B , (рисунок 3.15 a), а при дальнейшем увеличении x до значения 0,3 она возрастает до 14,69 и 12,90 μ_B , соответственно. При дальнейшем увеличении x до x=0,5 в системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ намагниченность насыщения практически не изменяется (рисунок 3.16 a, кривая 1), а в системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0.5}Zn_{0.5})_xO_{19}$ она уменьшается до 12,27 μ_B .

Необходимо заметить, что так как ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} в ферритах со структурой шпинели имеют предпочтение к расположению в тетраэдрических положениях и ионы Mn^{2+} в феррите $MnFe_2O_4$ также преимущественно располагаются в этих положениях [97], то следует ожидать, что при замещении в $BaFe_{12}O_{19}$ ионов Fe^{3+} ионами Cd^{2+} или парой ионов $(Mn_{0,5}^{2+}Zn_{0,5}^{2+})$ замещающие ионы будут преимущественно располагаться в тетраэдрических положениях шпинельных блоков гексагональной структуры типа М. Такое замещение должно приводить к увеличению намагниченности, что и наблюдалось в [98] при намагничивании в поле 25 кЭ при 293 К образцов твердых растворов системы $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с увеличением содержания цинка до x=0,3 (рисунок 3.16 а, кривая 3). В тоже время в исследованных системах $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO_{19}$ замещение ионов Fe^{3+} диамагнитными ионами Cd^{2+} или парой ионов $(Mn_{0,5}^{2+}Zn_{0,5}^{2+})$, средний магнитный момент которой равен 2,5 μ_B , не привело к повышению удельной намагниченности. Возможно, это вызвано несколькими причинами.

Например, в [99] на основе анализа литературных данных и собственных результатов по мессбауэровской спектроскопии гексагональных ферритов типа М сделан вывод, что при замещении ионов Ba^{2+} ионами меньшего размера наблюдаются искажения кристаллической решетки, которые приводят к изменениям энергии магнитной анизотропии вдоль гексагональной оси *c* кристалла. В нашем случае при частичном замещении ионов Ba^{2+} меньшими по размеру ионами La^{3+} , вероятно, также происходит искажение кристаллической решетки и увеличение энергии магнитной анизотропии, что в свою очередь приводит к еще большему «недостижению» магнитного насыщения в поле 8,6 кЭ, чем в случае феррита BaFe₁₂O₁₉.

Возможно также, что замещение ионов Fe^{3+} , расположенных в тетраэдрических положениях, немагнитными ионами Cd^{2+} и парой ионов $(Mn_{0,5}{}^{2+}Zn_{0,5}{}^{2+})$ приводит к нарушению коллинеарного расположения магнитных моментов ионов Fe^{3+} , что и приводит не к увеличению, а к уменьшению намагниченности. При этом следует отметить, что замещение ионов Fe^{3+} ионами Cd^{2+} (рисунок 3.16 а, кривая 1) приводит к значительно меньшему уменьшению намагниченности, чем замещение ионов Fe^{3+} парой ионов $(Mn_{0,5}{}^{2+}Zn_{0,5}{}^{2+})$ (рисунок 3.15 а, кривая 2).

Таким образом, в исследованных системах $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO_{19}$ увеличение степени замещения x приводит к постепенному снижению температуры Кюри от 740 К для феррита $BaFe_{12}O_{19}$ до соответственно 680 и 670 К для составов со значением x=0,5. При этом у твердых растворов системы $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})_xO_{19}$ температура Кюри в области составов со степенью замещения $x \le 0,3$ примерно на 10 К выше, чем у твердых растворов с таким же значением x в системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ (рисунок 3.16 б, кривая 1). Следует также отметить, что температура Кюри твердых растворов, содержащих кадмий со степенью замещения x=0,1-0,3, практически равна температуре Кюри твердых растворов системы $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с таким же значением x (рисунок 3.16 б, кривая 3 [99]).

В настоящей работе показано, что наиболее высокие свойства магнитов обеспечиваются при введении 0,5 - 1,5 % масс. La₂O₃. Это связано, по крайней мере, с двумя обстоятельствами. Во-первых, введение в состав ферритов ионов La³⁺ взамен ионов Ba²⁺ при одновременном замещении ионов Fe³⁺ ионами Cd²⁺ обусловливает образование твердых растворов с гексагональной структурой,

изоморфной нелегированному ферриту, обеспечивающей повышение магнитной индукции, а во-вторых, использование труднорастворимых до определенной температуры дисперсных частиц La_2O_3 обусловливает образование барьеров для торможения формирующихся при спекании ферритов границ зерен, обеспечивая тем самым диффузионное удаление пор. Именно последними обстоятельствами и определяется формирование относительно мелкозернистой структуры лантансодержащих гексагональных ферритов, что обеспечивает повышенный уровень коэрцитивной силы и магнитной энергии изготавливаемых на основе этих ферритов оксидных магнитов.

Благодаря использованию в качестве микрокомпонента оксида лантана реализуются взаимоисключающие процессы – повышение температуры спекания оксидных магнитов, что определяет их плотность и важнейшие электромагнитные свойства, с одновременным торможением процессов роста зерен, обычно интенсифицирующимся при повышенных температурах. Именно этими обстоятельствами обусловливаются снижение не только общей, но, что особенно важно, и внутризеренной пористости, вследствие чего уменьшается внутренний размагничивающий фактор, повышается магнитная энергия магнитов на 20 – 25 %. Одновременно за счет создания между зернами ферритов плотной немагнитной прослойки, изоморфной по структуре материалу зерен, и высокой общей плотности изделий, обеспечиваются высокое значение коэрцитивной силы и повышенные прочностные характеристики магнитов.

Добавки La₂O₃ вводили в процессе измельчения шихты ферритов. Структурные особенности и фазовый состав ферритов исследовали рентгенофазового анализа и ЯГР-спектроскопии. На рисунке 3.19 приведены ЯГР-спектры BaO·Fe₂O₃ + 0,05 % La₂O₃.



Рисунок - 3.19. ЯГР-спектры образцов ВаО· Fe₂O₃ + 0,05 % La₂O₃, синтезированных при 1473 °К: 1 – охлажденных с печью; 2 – закаленных в расплаве соли КСl при 873 °К.

Заметное влияние на уровень свойств исследованных ферритов при использовании добавок оксида лантана оказывают процессы, лимитирующие формирование их микроструктуры, в частности, рекристаллизационные процессы. Имеющаяся в литературе на этот счет информация весьма ограничена и недостаточно систематизирована. Однако известно [56], что вводимые в состав ферритов различные добавки существенно влияют на характер и особенности рекристаллизационных процессов, изменяя параметры формирующейся микроструктуры и структурно-чувствительные свойства. Среди таких добавок можно отметить три основные группы: полностью растворимые в кристаллической решетке феррита (образующие непрерывные ряды твердых растворов); практически нерастворимые, но образующие с компонентами феррита жидкие фазы эвтектического состава; полностью нерастворимые и не образующие жидких фаз. Положительное влияние таких добавок обусловлено несколькими факторами, один из которых может быть доминирующим [97]:

а) барьерным механизмом. Частицы вводимых добавок, располагаясь по границам частиц и зерен матрицы, задерживают или замедляют рост зерен и удлиняют срок сохранения ферритовой матрицы в мелкозернистом состоянии. Это

создает условия для удаления пор вследствие их растворения путем диффузии вакансий на границы зерен;

б) разностью скоростей встречной диффузии. Встречная диффузия под действием градиента концентрации в системе феррит – вводимый компонент приводит к появлению результирующего потока компонентов с большим коэффициентом диффузии и противоположно направленного потока вакансий. Если скорость диффузии вводимого компонента в матрицу больше, чем скорость обратного процесса, следует ожидать уменьшения пористости в зернах ферритов;

в) разностью удельных объемов вводимого оксида и основного феррита. Удельный объем оксида должен быть меньше удельного объема феррита. В этом случае растворение оксида вызовет увеличение объема и «выдавливание» вакансий из микропор.

Наиболее перспективным и технически реализуемым процессом получения магнитотвердых ферритов с требуемой микроструктурой является использование добавок первой группы. Именно таким компонентом и является La₂O₃.

В случае гексагональных ферритов наиболее эффективными добавками являются оксиды трехвалентных редкоземельных элементов, из которых наиболее высокие свойства магнитов обеспечиваются при использовании 0,5 - 1,5 масс. % La₂O₃. Это связано, по крайней мере, с двумя обстоятельствами. Вопервых, введение в состав ферритов ионов лантана обусловливает образование твердых растворов с гексагональной структурой, изоморфной нелегированному ферриту, а во-вторых, использование труднорастворимых до определенной температуры дисперсных частиц La₂O₃ обусловливает образование барьеров для торможения формирующихся при спекании ферритов границ зерен, обеспечивая тем самым диффузионное удаление пор. Именно последними обстоятельствами и определяется формирование относительно мелкозернистой структуры лантансодержащих гексагональных ферритов (рисунок 3.20), что обеспечивает повышенный уровень коэрцитивной силы и магнитной энергии изготавливаемых на основе этих ферритов оксидных магнитов.

Благодаря использованию в качестве микрокомпонента оксида лантана реализуются взаимоисключающие процессы – повышение температуры спекания оксидных магнитов, что определяет их плотность и важнейшие электромагнитные свойства, с одновременным торможением процессов роста зерен, обычно интенсифицирующимся при повышенных температурах. Именно этими обстоятельствами обусловливается снижение не только общей, но, что особо важно, и внутризеренной пористости, вследствие чего уменьшается внутренний размагничивающий фактор, повышается магнитная энергия магнитов на 20-25%. Одновременно за счет создания между зернами магнитной прослойки, изоморфной по структуре материалу зерен, и высокой общей плотности изделий обеспечиваются высокое значение коэрцитивной силы и повышенные прочностные характеристики магнитов.



Рисунок - 3.20. Микроструктура бариевых ферритов: а – без La₂O₃;б – с La₂O₃ (1 масс. %).

б)

a)

Таким образом, влияние ионов лантана (в малых количествах) на физические свойства гексаферритов обусловлено воздействием этих ионов на характер распределения катионов в ферритах и не связано с образованием в них других фаз. Наблюдаемое значительное увеличение коэрцитивной силы ферритов обусловлено в основном образованием регулярно расположенных парамагнитных микрообластей, изоморфных структуре гесаферрита. Такие области препятствуют перемещению доменных стенок, а следовательно, увеличивают коэрцитивную силу ферритов. Причем этот эффект усиливается вследствие образования в лантансодержащих ферритах относительно мелкозернистой микроструктуры.

Благодаря использованию в качестве микрокомпонента оксида лантана появляется возможность снизить общую и, главным образом, внутризеренную пористость. Это приводит к уменьшению внутреннего размагничивающего фактора, а следовательно, к увеличению удельной магнитной энергии на 20 – 25 %.

Краткие выводы по главе 3

Установлено, что при использовании добавок Al_2O_3 , Ga_2O_3 и Sc_2O_3 происходит изменение коэрцитивной силы ферритов за счет изменения константы кристаллографической анизотропии (K₁). При этом наиболее существенное возрастание K₁ (до 10^5 Дж/м^3) обнаружено при введении Al_2O_3 до 10% масс, что объясняется малым радиусом катионов Al^{3+} . Однако, при этом примерно в два раза снижается остаточная магнитная индукция B_r , что приводит к заметному уменьшению магнитной энергии (B·H)_{max}. Оптимальный уровень свойств магнитов достигается при введении 0,05 - 0,10% масс. Al_2O_3 . Использование добавок с большим ионным радиусом катионов металла (Ga³⁺), приводит к снижению коэрцитивной силы.

Показано, что увеличение коэрцитивной силы бариевых ферритов при использовании H_3BO_3 , CaCO₃ и SiO₂ обусловлено формированием на межзеренных границах прослоек немагнитной стеклофазы, эффективно тормозящей смещение доменных стенок. С другой стороны, эти добавки при высокотемпературном спекании активируют процессы уплотнения бариевого феррита при спекании и тормозят рост зерен при рекристаллизации. Все это способствует получению плотной мелкозернистой структуры, обеспечивающей повышение коэрцитивной силы магнитов.

При использовании силиката кальция CaSiO₃ выявлено более заметное возрастание коэрцитивной силы бариевыхмагнитов, чем при комбинированном

введении CaCO₃ и SiO₂. Это связано с меньшей растворимостью CaSiO₃ в кристаллической решетке бариевого феррита по сравнению с растворимостью Ca-CO₃ и SiO₂. В результате при дошихтовке 1 % масс. CaSiO₃ образуется более толстая прослойка зернограничной фазы, чем при одновременном легировании 1 % масс. CaCO₃ и 0,5 % масс. SiO₂.

Введение в шихту бариевого феррита добавок в виде борной кислоты также позволяет повысить коэрцитивную силу, как и в случае CaSiO₃. Однако, вследствие водорастворимости борной кислоты, часть ее выводится из сырой заготовки в ходе мокрого прессования с отсасываемой водой, что приводит к недостаточной воспроизводимости электромагнитных свойств магнитов. Поэтому в качестве борсодержащих добавок можно использовать нитрид бора и аморфный бор, не обладающие растворимостью в воде. Однако в этом случае необходимо руководствоваться экономической целесообразностью.

Установлено, что нитрид бора и аморфный бор под действием температуры на воздухе разлагаются с образованием оксида бора. Уже при 600 °C оксид бора плавится и образует жидкую фазу, активируя процессы массопереноса при спекании. Данные, полученные на опытных образцах, позволяют сделать вывод об идентичности влияния добавок борсодержащих соединений на микроструктуру, температуру спекания, плотность и электромагнитные параметры бариевыхферритов. При этом оптимальное количество борсодержащих добавок должно примерно составлять 0,02 – 0,05 % масс.

Установлено, что при спекании бариевых ферритов введение добавок феррита-алюмината бария или других изоморфных добавок к ферриту бария путем взаимной (преимущественно поверхностной) диффузии ионов Ba^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} происходит образование по всей поверхности его кристаллитов высококоэрцитивного тонкого слоя твердого раствора $Ba_{1-x}Sr_xAl_yFe_{12-y}O_{19}$. Этот слой служит барьером для смещения доменных границ. При таком частичном подавлении процесса смещения доменных границ возрастает коэрцитивная сила и энергетическое произведение ($B \cdot H$)_{тах} ферритовых магнитов. Если в ходе спекания происходит рост отдельных кристаллитов до многодоменного состояния, то вы-

сококоэрцитивная прослойка твердого раствора феррита-алюмината, очевидно, будет располагаться внутри кристаллитов, частично препятствуя смещению доменных границ.

Проведённые исследования о влиянии изоморфных замещений на важнейшие свойства систем $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Cd_xO_{19}$ и $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}(Mn_{0,5}Zn_{0,5})O_{19}$ позволили установить, что увеличение степени гетеровалентного замещения (до *x*=0,5) ионов Ba^{2+} в $BaFe_{12}O_{19}$ ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами Cd^{2+} или парой ионов ($Mn^{2+}_{0,5}Zn^{2+}_{0,5}$) приводит к немонотонному изменению параметров кристаллической решетки *a* и *c*.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕЖИ-МОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ И СВОЙСТВА ГЕК-САГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ BaFe₁₂O₁₉ и BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (Me – Al; Ga; Sc)

4.1. Влияние магнитного поля и поверхностно-активных веществ на реологические свойства высококонцентрированных водных суспензий бариевых ферритовых порошков.

Известно, что высококачественные анизотропные магниты из бариевых ферритов могут быть получены только при мокром прессовании водных суспензий порошков в магнитном поле [27]. Реологические свойства суспензий бариевых ферритов в значительной степени определяют процессы формирования структуры и текстуры заготовок при мокром прессовании [100]. Для достижения весьма высоких значений остаточной индукции бариевых оксидных магнитов и максимальной магнитной энергии требуется достижение практически 100% текстуры и нулевой пористости магнитов.

Процесс ориентации частиц в магнитном поле, как показали исследования, наиболее эффективен, когда частицы представляют собой суперпарамагнитные частицы, то есть однодоменные монокристаллы. Для получения таких частиц необходимо полное разрушение агрегатов частиц при измельчении и достижение размеров частиц менее 1 мкм. Кроме того, частицы должны как можно меньше «мешать» друг другу при ориентации. В этом отношении частицы бариевых ферритов, имеющие вид чешуек, наименее удобны. После того, как частицы ориентированы, они должны быть «закреплены» в этих положениях без нарушения текстуры при снятии магнитного поля.

Магнитное поле, как показали исследования, существенно влияет на реологических свойства ферритовых суспензий (вязкость, текучесть, коэффициент тиксотропного упрочнения). При этом возрастание вязкости таких суспензий затрудняет ориентацию частиц и снижает производительность мокрого прессования в целом. Несмотря на свою значительность, явления, связанные с магни-

тореологией суспензий анизотропных бариевых ферритов, до настоящего времени глубоко не исследованы.

Вязкость суспензий в магнитном поле с напряженностью до 800 кА/м определяли с помощью ротационного вискозиметра, описанного в работе [102], схема которого показана на рисунке 4.1.

Прибор представляет собой два одинаковых тонких диска из нержавеющей стали, сцепленные тонкой нитью. Нижний диск закрепляется в плоском тонкостенном стакане из нержавеющей стали, заполняемой суспензией. По величине момента кручения, прикладываемого к верхнему диску, при заданной скорости вращения вычисляется кинематическая вязкость суспензии.



Рисунок – 4.1. Схема ротационного вискозиметра для измерения вязкости суспензии в магнитном поле

Как показали проведенные исследования, суспензии намагничиваются практически до насыщения в полях умеренной напряженности (10^5 A/м) (рисунок 4.2). При этом для бариевых ферритовых суспензий характерно наличие петель гистерезиса, обусловленных сцеплением между частицами. Силу такого сцепления можно оценить по величине произведения (*BH*)_{max}. Причем эта сила возрастает с увеличением концентрации твердой фазы в суспензии, что подтверждается увеличением коэрцитивной силы и произведения (*BH*)_{max} (таблица

4.1). Так как петля гистерезиса характеризует структурированное состояние системы, возрастание коэрцитивной силы суспензии с увеличением содержания твердой фазы можно объяснить увеличением плотности упаковки частиц в трехмерных структурах и повышением прочности самих структур (рисунок 4.3)..

Таблица 4.1. Влияние содержания твердой фазы на параметры петли гистерезиса водных суспензий бариевого феррита

Содержание				
твердой фазы,	<i>H_{c.B}</i> , кА/м	<i>В</i> _r , мТл	<i>B_m</i> , мТл	(<i>BH</i>) _{max} , кДж/м ³
мас.%				
20	4.6	41	68	0.5
30	12	57	77	1.9
40	49	78	89	3.5
50	82	113	122	4.3
60	98	127	134	4.8



Рисунок – 4.2. Кривая намагничивания и петля гистерезиса суспензии бариевого феррита с содержанием твердой фазы 50% объемн.



Рисунок – 4.3. Схема формирования упорядоченных структур в суспензии бариевого феррита во внешнем магнитном поле.

На рисунке 4.4 приведены кривая намагничивания и петля гистерезиса суспензии бариевого феррита, содержащей полиакрилат триэтаноламмония (ПАКТЭА). Уменьшение коэрцитивной силы и произведения (*BH*)_{max} при введении ПАКТЭА можно объяснить снижением межчастичного трения в результате формирования полиэлектролитом на поверхности частиц двойного электрического слоя, обеспечивающего высокие значения ξ-потенциала (до 150 мВ) [80, 91]. Аналогичные результаты наблюдались при использовании других полиэлектролитов (цитратов, полиэтиленимина, полиметакрилатов).



Рисунок – 4.4. Кривая намагничивания и петля гистерезиса суспензии Ва – феррита с содержанием твердой фазы 50% объемных и 1 % масс. ПАКТЭА.

Для суспензий бариевых ферритов установлено возрастание вязкости с увеличением внешнего магнитного поля (рисунок 4.5). При некотором критическом значении этого поля суспензия теряет свою текучесть, превращаясь в твердообразное тело. Это связано с формированием достаточно жестких трехмерных пространственных цепочечных структур вследствие направленной ориентации частиц и возникновением дальнодействующих сил в дисперсной системе.



Рисунок - 4.5. Зависимость вязкости суспензии бариевого феррита с содержанием твердой фазы 50 % объемн. от напряженности внешнего магнитного поля: 1 – при возрастании поля; 2 – при убывании поля; а – без электролитов; б – с 1% масс. ПАКТЭА.

Согласно виду зависимости скорости деформации от давления, магнитные суспензии во внешнем магнитном поле проявляют свойства бингамовского тела (рисунок 4.6). Дипольные силы взаимодействия между частицами действуют на расстоянии порядка размера частиц, т. е. являются более дальнодействующими, чем поверхностные силы. Поэтому дипольные силы значительно повышают вязкость дисперсных систем.



Рисунок 4.6. Зависимость скорости деформации сдвига суспензий бариевого феррита с содержанием твердой фазы 40 % объемн. от давления сдвига: 1 – в отсутствии внешнего поля; 2 – во внешнем магнитном поле 40 кА/м.

Исследования позволили обнаружить явление магнитного гистерезиса вязкости суспензий бариевых ферритов, что связано с сохранением трехмерных пространственных структур в суспензии после выключения внешнего магнитного поля из-за действия дипольных сил между однодоменными частицами. Это приводит к сохранению высоких значений вязкости суспензии (рисунок 4.5 а). Введение в суспензию полиэлектролитов, содержащих ПАКТЭА, не только снижает их вязкость во внешнем поле, но и "остаточную вязкость" после выключения поля (рисунок 4.5 б). Обнаруженный эффект объясняется снижением прочности трехмерных пространственных структур полиэлектролитами. Снижение сил межчастичного взаимодействия и вязкости высоконцентрированных суспензий бариевых ферритов при использовании полиэлектролитов позволяет повысить текстуру и плотность сырых заготовок при мокром прессовании (таблица 4.2). Возможность повышения содержания твердой фазы в суспензиях является резервом увеличения производительности процесса мокрого прессования.

Таблица 4.2. Влияние содержания твердой фазы и полиэлектролитов в водной суспензии бариевого феррита на текстуру и плотность заготовок, полученных при мокром прессовании в магнитном поле 700 кА/м под давлением 120 МПа

Содержа- ние твердой фазы, мас.%	Полиакри- ловая кислота, мас.%	ПАКТЭА, мас.%	Степень текстуры, %	Плотность за- готовок, кг/м ³
50	-	-	64	2570
50	1	-	69	2840
50	-	1.3	72	3020
60	1	-	78	2960
60	-	1.3	83	3100

Установлено, что процессы ориентации частиц в магнитном поле и последующее их закрепление можно регулировать использованием полиэлектролитов. В работе было исследовано влияние органических соединений различной природы на процессы формирования текстуры в бариевых ферритах. Исследования показали, что заметное повышение плотности и текстуры бариевых ферритов достигается при введении как анионных, так и катионных полиэлектролитов (полиакрилата триэтаноламмония, цитрата триэтаноламмония, полиэтиленимина) в водные суспензии бариевых ферритов в ходе мокрого помола в количестве 0,3-2,5% масс. Полиэлектролиты, адсорбируясь на поверхности частиц бариевого феррита, формируют двойной электрический слой, обуславливающий возникновение кулоновских сил взаимного отталкивания между частицами. В результате снижается межчастичное трение, что облегчает ориентацию частиц во внешнем магнитном поле в ходе прессования. Одновременно повышается плотность сырых заготовок вследствие более плотной укладки частиц. После удаления воды из заготовки полиэлектролиты обеспечивают склеивание частиц друг с другом (проявляя свойства связки), и тем самым, сохранение ориентации частиц после удаления магнитного поля. Все это позволяет на 8 – 10 % повысить текстуру, остаточную индукцию и магнитную энергию бариевых ферритов (рисунок 4.7).



Рисунок - 4.7. Влияние добавок полиакрилата триэтаноламмония на текстуру (1) и остаточную индукцию (2) бариевых ферритов.

С целью повышения остаточной индукции бариевого феррита и текстуры исследовали влияние режимов прессования на процессы ориентации частиц. Как видно из данных на рисунке 4.8, с увеличением величины магнитного поля при мокром прессовании до 500 кА/м происходит возрастание текстуры в сырых заготовках. При дальнейшем увеличении поля степень ориентации частиц несколько снижается. Это, видимо, связано с некоторой дезориентацией частиц после снятия магнитного поля.



Рисунок - 4.8. Связь между степенью ориентации частиц и магнитным полем при мокром прессовании: 1 – средний размер частиц 1,4 мкм; 2 – 0,95 мкм; 3 – 0,67 мкм.

Максимальное значение текстуры достигается в заготовках со средним размером частиц 0,95 мкм. В данном случае частицы находятся в однодоменном состоянии и обладают высокой энергией взаимодействия с внешним магнитным полем. При уменьшении среднего размера частиц до 0,67 мкм происходит заметное уменьшение текстуры заготовок (рисунок 4.8). Это, видимо, связано с уменьшением энергии взаимодействия с внешним магнитным полем, поскольку магнитный момент частиц уменьшается пропорционально их объему V:

$$P_m = I_s \times V \qquad , \tag{4.1}$$

где I_s — намагниченность бариевого феррита.

С увеличением среднего размера частиц до 1,4 мкм (рисунок 4.8) происходит также уменьшение текстуры заготовок. В данном случае это связано со снижением магнитного момента частиц вследствие их многодоменного состояния. В результате уменьшается энергия взаимодействия с внешним магнитным полем. Исследования показали, что процессы ориентации частиц во внешнем поле значительно тормозятся дипольным взаимодействием между близко расположенными частицами в суспензии. Отрицательное влияние оказывает также растворимость в водной среде катионов Ba²⁺ (8 кг/м³ при 20°C) с последующим проявлением вяжущих свойств, вызывающих снижение вязкости суспензий.

Механизм проявления вяжущих свойств катионов Ba^{2+} может быть представлен следующим образом. Из-за диффузии этих катионов из решетки гексаферрита в водную среду поверхность частиц заряжается отрицательно. Отрицательно заряженные частицы выступают в роли основания и вызывают расщепление воды (гидролиз) с присоединением ионов $H^+(H_3O^+)$ к поверхности частиц. Реакция гидролиза компенсирует отрицательный заряд частиц, а свободные ионы ОН⁻ создают щелочную среду. При пресыщении катионами Ba^{2+} водной среды в ней образуются полимерные цепи по схеме [101]:

$$Sr^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow HO - Sr - OH;$$

$$HO - Sr - OH + HO - Sr - OH \rightarrow HO - Sr - O - Sr - OH + H_2O;$$
(4.2)

 $HO - Sr - O - Sr - OH + HO - Sr - OH \rightarrow HO - Sr - O - Sr - O - Sr - OH + H_2O$

И Т.Д.

Со временем эти цепи создают пространственный каркас и переходят в конденсационно-кристаллизационные структуры, проявляя вяжущие свойства. Для предотвращения этого явления необходимо ограничить рост цепей и их взаимодействие. Установлено, что в процессе механического перемешивания суспензий происходит частичное разрушение полимерных цепочек, что вызывает снижение вязкости, характерное для тиксотропных суспензий.

Исследования показали, что заметное увеличение вязкости суспензий бариевых ферритов со временем обусловлено формированием полимерных цепочек BaO. Показано, что заметное уменьшение вязкости суспензий бариевых ферритов и их стабилизация достигается при введении в состав суспензий 0,1-3% масс. полиакрилата триэтаноламмония. Эта высокомолекулярная соль в водной среде подвергается гидролизу с формированием недиссоциированных ионогенных групп (-COOH) и может выполнять роль ионита, снижая концентрацию катионов Ba²⁺ в водной среде по схеме:

$$2(-COOH) + Sr^{2+} \to 2(-COO^{-})Sr^{2+} + 2H^{+}$$
(4.3)

В результате образуется малорастворимое соединение (полиакрилат стронция), которое, адсорбируясь на поверхности частиц гексаферрита, образует прослойку и тормозит дальнейшую диффузию катионов Ba^{2+} из поверхности феррита в водную среду. С другой стороны, наличие диссоциированных ионогенных групп (-COO⁻) у полиакрилата триэтаноламмония усиливает отрицательный заряд на поверхности гексаферрита. Адсорбированный полианион полиакриловой кислоты и противоионы триэтаноламмония (C₂H₄OH)₃NH⁺ формируют двойной электрический слой у поверхности частиц, что вызывает возникновение кулоновских сил взаимного отталкивания отрицательно заряженных частиц. Все это обеспечивает стабилизацию и снижение вязкости суспензии (рисунки 4.9 и 4.10).

Установлено, что оптимальное количество вводимого в суспензию полиакрилата триэтаноламмония зависит от дисперсности частиц бариевого феррита. Увеличение удельной поверхности вызывает возрастание количества центров, на которых адсорбируются молекулы, и поэтому оптимальная концентрация примерно пропорциональна удельной поверхности.



Рисунок - 4.9. Зависимость вязкости свежеприготовленных суспензий гексаферритов с объемным содержанием твердой фазы 0,5 от количества вводимого полиакрилата триэтаноламмония: 1 – средний размер частиц 1,4 мкм; 2 – 0,95

мкм; 3 – 0,67 мкм.



Рисунок – 4.10. Зависимость коэффициента тиксотропного упрочнения суспензий бариевого феррита (K_т = η_2/η_1 , где η_1 – вязкость свежеприготовленной суспензии; η_2 - вязкость суспензии после выдержки в течение 3-х часов) от количества вводимого полиакрилата триэтаноламмония: 1 – средний размер частиц 1,4 мкм; 2 – 0,95 мкм; 3 – 0,67 мкм.

Исследования показали, что формирование немагнитных прослоек полиакрилата триэтаноламмония на поверхности частиц бариевого феррита снижает магнитное взаимодействие между частицами. Однако магнитная коагуляция частиц полностью не исключается. Установлено, что для более полного исключения магнитной коагуляции частиц в суспензию необходимо ввести дисперсные частицы парамагнитного оксида железа со средним размером частиц 0,2 -0,3 мкм в количестве до 0,05 объемной доли (рисунок 4.11). Благодаря тепловому движению и энтропийному фактору частицы Fe₂O₃ вклиниваются между частицами гексаферрита стронция и препятствуют их магнитной коагуляции.



Рисунок - 4.11. Зависимость вязкости свежеприготовленных суспензий гексаферритов с объемным содержанием твердой фазы 0,5 от объемной доли вводимого оксида железа (III): 1 – средний размер частиц 1,4 мкм; 2 – 0,95 мкм; 3 – 0,67 мкм.

Разработанные составы легирующих добавок, поверхностно-активных и связующих веществ позволили разработать технологию производства бариевых ферритов с повышенной текстурой и плотностью с величиной Br = 0,42 Тл и (BxH)_{max} = 40 кДж/м³.

4.2. Основные направления снижения энергоемкости производства бариевых оксидных магнитов при использовании модифицировапнных поверхностно-активных веществ

Значительное влияние на энергоемкость технологии производства ферритовых изделий из бариевых ферритов оказывают свойства ферритовых порошков и полуфабрикатов (суспензий, шликеров, паст). Уменьшение межчастичного трения в суспензиях и пастах позволяет снизить содержание в них воды, повышая тем самым производительность мокрого прессования. При этом повышается полезная загрузка и производительность технологического оборудования по приготовлению и хранению суспензий и паст. Энергоемкость технологии бариевых ферритов в значительной степени можно снизить правильным выбором состава связки и поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих межчастичное трение.

С помощью ПАВ, как показали исследования, можно снизить энергозатраты на различных технологических операциях (измельчения, формования, сушки). Для этой цели в настоящей работе рассмотривали основные направления снижения энергоемкости производства бариевых ферритов, связанных с применением связующих веществ и ПАВ (рисунок 4.13):

 уменьшение вязкости водных суспензий и шликеров, что позволяет повысить содержание твердой фазы в суспензиях и шликерах; в результате увеличивается загрузка технологического оборудования и снижаются энергозатраты на операциях приготовления суспензий, формования и сушки;

 понижение энергии поверхности частиц феррита, что позволяет уменьшить энергозатраты при измельчении порошков, поскольку это связано с возрастанием их свободной поверхности;

 - формование активных гелеобразных прослоек на поверхности частиц в процессе мокрого измельчения и последующей сушки суспензий, что позволяет снизить температуру спекания сырых изделий.


Рисунок - 4.13. Схема влияния ПАВ на энергоемкость технологии ферритов

Исторически сложилось так, что в производстве ферритов используются связующие вещества и ПАВ, разработанные еще при освоении производства изделий из технической керамики. Существующее положение можно объяснить недостаточным вниманием исследователей к проблемам разработки связующих веществ и ПАВ с целью получения качественных ферритовых порошков и формовочных масс. Это обстоятельство является одной из причин низкого качества сырых ферритовых заготовок, спеченных изделий и высокой энергоемкости технологических операций помола, сушки, гранулирования, прессования, синтеза и спекания.

Известно [117], что мокрое измельчение исходной смеси карбоната бария с оксидом железа позволяет повысить активность получаемой смеси к последующему синтезу по сравнению с сухим измельчением, а мокрое измельчение синтезированной шихты – повысить их активность к спеканию. Повышение активности частиц гексаферрита бария при мокром измельчении объясняется формированием активных гелеобразных прослоек гидрооксида бария на поверхности частиц.

В данной работе проводились исследования влияния поверхностноактивных веществ на процессы мокрого измельчения с целью повышения активности получаемых порошков. Поскольку растворимость соединений бария возрастает в кислой среде, в качестве поверхностно-активных веществ исполь-

зовались лимонная кислота и изопропиловый спирт, формирующие слабокислую среду в водной среде.

Проводили мокрое измельчение в вибромельнице М-10 смеси карбоната бария BaCO₃ ГОСТ 2149-75 марки «ч» и оксида железа Fe₂O₃ ТУ 14-106-340-89 марки «ч», лимонной кислоты (ГОСТ 908-2004), изопропилового спирта (ТУ 6-09-402-87) в течении 2 часов. Влажность получаемой суспензии состаляла 40 % масс. Для сравнения проводили мокрое измельчение смеси карбоната бария и оксида железа без добавок.

После сушки приготовленные смеси прокаливали в печи ТК-4000 при температуре 800 - 1000° С. Время нахождения шихты в зоне с максимальной температурой в печи составило 3 часа. Синтезированную шихту во всех опытных партиях измельчали мокрым способом в аттриторе «Арарат» в течение 2 часов с добавлением воды в количестве 40 % масс. В качестве поверхностно-активных веществ также использовали лимонную кислоту и изопропиловый спирт. Из суспензии после мокрого измельчения прессовали заготовки в виде пластин 20х40х5 мм в магнитном поле с напряженностью 700 кА/м на прессе 06ФФГ. После сушки заготовки спекали в туннельной печи «Ель» в интервале температур от 800 до 1200 ^оС.

Данные о влиянии поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры синтеза на удельную намагниченность синтезированных порошков приведены на рисунке 1. Результаты получены усреднением десяти замеров. Как видно из данных, использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении позволяет заметно снизить температуру обжига шихты, обеспечивающую удельную намагниченность не менее 50 нТл·м³/кг. Наибольший эффект достигается при совместном введении изопропилового спирта и лимонной кислоты.



Рисунок 4.14 – Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры синтеза на удельную намагниченность синтезированных порошков гексаферрита бария: 1- без ПАВ, 2 – 1,0 % масс. изопропилового спирта, 3 – 0,2 % масс. лимонной кислоты, 4 – 0,2 % масс. лимонной кислоты и 1,0 % масс. изопропилового спир-

та

Повышение активности можно объяснить тем, что молекулы изопропилового спирта, разлагая частицы карбоната бария на гидрооксид бария и углекислый газ, вызывают насыщение водной среды гидрооксидом бария. Лимонная кислота, связываясь с катионами бария, образует нерастворимые комплексы, которые оседают на поверхности частиц в виде активных гелеобразных прослоек. В результате заметно повышается активность исходных ферритобразующих компонентов к синтезу, позволяющая снизить температуру синтеза гексаферрита бария. Снижение температуры синтеза с 950°С до 840°С позволяет получить более активные к спеканию тонкодисперсные порошки гексаферрита, позволяющее снизить температуру спекания сырых прессованных заготовок гексаферрита. На рисунках 4.15 – 4.17 приведены данные по влиянию поверхностноактивных веществ, используемых при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих оксидов на плотность спеченных заготовок. Причем данные на рисунке 4.15 соответствуют мокрому измельчению синтезированной шихты без поверхностно-активных веществ, а данные на рисунках 4.16 и 4.17 соответствую введению 0,2 % масс. лимонной кислоты и 1,0 % масс. изопропилового спирта соответственно.



Рисунок 4.15 – Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры спекания на плотность спеченных заготовок гексаферрита бария (измельчение синтезированной шихты без ПАВ): 1- без ПАВ, 2 – 1,0 % масс. изопропилового спирта, 3 – 0,2 % масс. лимонной кислоты, 4 – 0,2 % масс. лимонной кислоты и 1,0 % масс. изопропилового спирта



Рисунок 4.16 – Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры спекания на плотность спеченных заготовок гексаферрита бария (измельчение синтезированной шихты с 0,2 % масс. лимонной кислоты): 1- без ПАВ, 2 – 1,0 % масс. изопропилового спирта, 3 – 0,2 % масс. лимонной кислоты, 4 – 0,2 % масс. лимонной кислоты и 1,0 % масс. изопропилового спирта



Рисунок 4.17 – Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры спекания на плотность спеченных заготовок гексаферрита бария (измельчение синтезированной шихты с 1,0 % масс. изопропилового спирта): 1- без ПАВ, 2 – 1,0 % масс. изопропилового спирта, 3 – 0,2 % масс. лимонной кислоты, 4 – 0,2 % масс. лимонной кислоты и 1,0 % масс. изопропилового спирта

Из данных, приведенных на рисунках 4.15 – 4.17, видно, что использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритообразующих компонентов и мокром измельчении синтезированной шихты позволяет повысить плотность спеченных изделий и снизить температуру спекания заготовок.

В таблицах 4.3 – 4.5 приведены данные о влиянии поверхностноактивных веществ, температур синтеза ферритовой шихты и последующего спекания прессованных заготовок на коэрцитивную силу по намагниченности и остаточную индукцию бариевых ферритов. Как видно из данных таблиц, использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритообразующих компонентов и мокром измельчении синтезированной шихты позволяет снизить оптимальные температуры синтеза и спекания, повысить уровень электромагнитных свойств бариевых ферритов.

Таблица 4.3 – Влияние поверхностно-активных веществ, температуры синтеза ферритовой шихты и последующего спекания прессованных заготовок на коэрцитивную силу по намагниченности и остаточную индукцию бариевых ферритов (измельчение синтезированной шихты без ПАВ)

N⁰	Состав ПАВ	Т синтеза,	Т спекания,	Hci,	Br,
п/п	при мокром измельчении,	⁰ C	⁰ C	кА/м	Тл
	% масс.				
1	Без ПАВ	950	1220	231	0,37
2	Лимонная кислота – 0,1	910	1180	257	0,38
3	Лимонная кислота – 0,2	850	1160	271	0,39
4	Изопропиловый спирт – 0,5	920	1190	248	0,39
5	Изопропиловый спирт – 1,0	900	1170	257	0,40
6	Лимонная кислота – 0,2	840	1150	284	0,41
	Изопропиловый спирт – 1,0				

Максимальное повышение активности смеси исходных ферритооразующих компонентов при совместном введении лимонной кислоты и изопропилового спирта можно объяснить тем, что молекулы изопропилового спирта, разлагая частицы карбоната бария на гидрооксид бария и углекислый газ, вызывают насыщение водной среды гидрооксидом бария. Лимонная кислота, связываясь к катионами бария, видимо образует нерастворимые комплексы, которые оседают на поверхности частиц в виде активных гелеобразных прослоек. В результате заметно повышается активность исходных ферритобразующих компонентов к синтезу, позволяющая снизить температуру синтеза гексаферрита бария на $30 - 50^{0}$ С. Таблица 4.4 – Влияние поверхностно-активных веществ, температуры синтеза ферритовой шихты и последующего спекания прессованных заготовок на коэрцитивную силу по намагниченности и остаточную индукцию бариевых ферритов (измельчение синтезированной шихты с 0,2 % масс. лимонной кислоты)

N⁰	Состав ПАВ	Т спекания,	Hci,	Br,
Π/Π	при мокром измельчении, % масс.	⁰ C	кА/м	Тл
1	Без ПАВ	1190	230	0,37
2	Лимонная кислота – 0,1	1160	256	0,38
3	Лимонная кислота – 0,2	1150	269	0,39
4	Изопропиловый спирт – 0,5	1170	249	0,40
5	Изопропиловый спирт – 1,0	1160	259	0,40
6	Лимонная кислота – 0,2	1150	288	0,41
	Изопропиловый спирт – 1,0			

Традиционные составы связок и ПАВ на основе поливинилового спирта, крахмала, метилцеллюлозы и т.д. часто не позволяют получать формовочные массы с требуемыми свойствами. Это весьма актуально для производства ферритов из ультрадисперсных порошков с размерами частиц менее 0,5 мкм. В этом случае весьма заметно возрастают межчастичное сцепление и внутреннее трение. Поэтому важную роль в технологии производства ферритов играет разработка новых составов связок и поверхностно-активных веществ с целью получения ферритовых дисперсных систем с требуемыми реологическими свойствами. Таблица 4.5 – Влияние поверхностно-активных веществ, температуры синтеза ферритовой шихты и последующего спекания прессованных заготовок на коэрцитивную силу по намагниченности и остаточную индукцию бариевых ферритов (измельчение синтезированной шихты с 1,0 % масс. изопропилового спирта)

N₂	Состав ПАВ	Т спекания,	Hci,	Br,
п/п	при мокром измельчении, % масс.	^{0}C	кА/м	Тл
1	Без ПАВ	1210	233	0,37
2	Лимонная кислота – 0,1	1160	259	0,38
3	Лимонная кислота – 0,2	1140	271	0,39
4	Изопропиловый спирт – 0,5	1170	255	0,40
5	Изопропиловый спирт – 1,0	1150	262	0,40
6	Лимонная кислота – 0,2	1130	291	0,41
	Изопропиловый спирт – 1,0			

Разработанные составы ПАВ и связующих веществ на основе полиэлектролитов (полиакрилат триэтаноламмония, полиэтиленимин, поливиниламинацетат) позволяют изготовить водные шликеры и суспензии с содержанием твердой фазы до 70 об. %. Внедрение этих ПАВ позволило повысить производительность помольного, сушильного и грануляционного оборудования в 2-3 раза, повысить стойкость пресс-форм при прессовании гранулированных порошков и стойкость мундштуков при протяжке паст в 1,5-2,0 раза.

Эффективность использования полиэлектролитов объясняется формированием двойного электрического слоя на поверхности частиц, вызывающим возникновение кулоновских сил отталкивания между ними. Применение разработанных связок позволило создать технологию плотных мелкозернистых ферритов при использовании ультрадисперсных порошков (размеры частиц менее 0,2 мкм).

Проведенные исследования показали, что полиэлектролиты значительно влияют на активность ферритовых порошков из-за растворения ионов с поверхности частиц и последующего формирования гелеобразных прослоек на их поверхности. Установлено, что при отсутствии полиэлектролитов, скорость рас-

11/

творения ионов уменьшается по экспоненциальному закону во времени вследствие смещения pH водной среды от нейтрального значения. При этом полиэлектролиты обладают буферной емкостью и способны длительное время сохранять заданное значение pH в водной среде, обеспечивая постоянство скорости растворения ионов с поверхности частиц феррита. В результате возрастает концентрация ионов в растворе и тем самым увеличивается толщина гелеобразной прослойки, образующейся при их осаждении на поверхность частиц в процессе сушки суспензий и приготовления формовочных масс. Активация частиц полиэлектролитами при мокром помоле позволяет на 30-50°С снизить температуру синтеза и спекания. В общем оптимальный выбор ПАВ позволяет на 20-30% снизить энергоемкость производства ферритовых изделий.

Именно применение полиэлектролитов позволило создать экологически безопасных и пожаробезопасных технологии пленочных анизотропных гексаферритов литьем водных шликеров, сеткографией паст и шликеров взамен существующих технологических процессов с использованием связок на органических растворителях (трихлорэтиилена, спирта, ацетона и др.).

В таблице 4.6 приведены электромагнитные параметры пленочных магнитов из бариевых ферритов, полученных с использованием в качестве связки полиакрилата триэтаноламмония, в сравнении с выпускаемыми известными фирмами аналогами. Достигнутый уровень электромагнитных параметров изделий в нашем случае обеспечивается за счет снижения межчастичного трения в формовочных массах, что предопределяет повышение плотности как сырых заготовок, так и спеченных изделий.

Изготовитель	В _г , Тл	$H_{cB},$	H _{см} ,	W, $\kappa \Pi \kappa / M^3$
ООО «Кузнецкий завол прибо-	при 25 С			КДДЖ/М
ров и ферритов»	0.25	190	220	12
Существующая технология	0,4	210	233	16
Использование новых ПАВ				
"ФУДЗИ", Япония	0,3	210	240	15
"ТОМСОН", Франция	0,3	215	245	14

Таблица 4.6 - Сравнительные свойства бариевых оксидных магнитов

Разработанные составы ПАВ имеют важное значение для создания энергосберегающих технологий производства оксидных магнитов обеспечивая при этом:

- сокращение длительности технологического цикла, а следовательно снижение энергоемкости производственного процесса на 20-30 %;

- уменьшение в 2 раза количества технологических отходов на операциях массозаготовок, формования и спекания ферритовых изделий;

- повышение уровня эксплуатационных параметров изделий по сравнению с известными аналогами;

повышение экологической и пожаробезопасности ферритового производства за счет замены экологически опасных полуфабрикатов и компонентов на основе органических веществ (суспензии, пасты, шликеры) на компоненты на водной основе.

Проведенные исследования показали, что использование связующих веществ и ПАВ на основе полиэлектролитов позволяет снизить энергоемкость технологии ферритов до 30%. При этом такие результаты достигаются при использовании как анионных, так и катионных полиэлектролитов, обеспечивается повышение содержания твердой фазы в суспензиях до 70 объемных % при сохранении высокой их текучести (таблица 4.7). Увеличение содержания твердой фазы с 35 до 70 объемных % позволяет повысить производительность помольного оборудования в 2 раза, сушильного оборудования в 3 раза.

На основе полученных данных подтверждается модель, объясняющая разжижение суспензий бариевых ферритов полиэлектролитами [105]. Согласно этой модели в водной среде полиэлектролиты диссоциируют с формированием полиионов, которые адсорбируясь на поверхности частиц формируют двойной электрический слой. Абсолютное значение дзета-потенциала в суспензиях при этом достигает 100 мВ со знаком минус в случае введения анионных полиэлектролитов.

Таблица 4.7. Влияние полиэлектролитов на содержание твердой фазы в водных суспензиях бариевых ферритовых порошков (вязкость суспензий 2,8·10⁻³ Па·с)

Удельная	П0-	Полиэлектролит,		Количество	твердой
верхность,		% масс.		фазы,	
M^2/Γ				% объемный	
1,09		0		32	
		Полиакриловая кислота-0,0	05	70	
		Полиакрилат триэтанол-			
		аммония -0,1		69	
0,95		0		40	
		Полиэтиленимин -0,0	05	75	
		Полиакрилат аммония -0,1	1	72	
0,85		0		39	
		Лимонная кислота -0,0	02	67	

При этом адсорбция полиэлектролитов на поверхности частиц зависит от величины точки нулевого заряда поверхности (ТНЗ). Стронциевые ферриты относятся к основной керамике – с ТНЗ более 7 рН. Следует заметить, что чем сильнее отличается ТНЗ суспений от значения 7 рН, тем выше вязкость суспензий при заданном содержании твердой фазы. Это можно объяснить возрастанием растворимости керамики с последующим формированием полимерных цепочек ВаО. Образующиеся таким образом полимерные цепочки повышают вязкость суспензий и снижают скорость мокрого измельчения порошков.

При этом полимерные цепочки разрушаются при введении катионных полиэлектролитов в суспензию основной. В ряде случаев полиэлектролиты могут выполнять функцию ионообменных смол, поглощая катионы или анионы из водной среды. Разрушение полимерных цепочек позволяет повысить текучесть суспензий, а следовательно и скорость мокрого измельчения порошков.

Особого внимания заслуживает вопрос влияния полиэлектролитов на активность ферритовых порошков полученных. Полученные на этот счет данные можно объяснить процессами растворения ионов с поверхности феррита и последующего формирования гелеобразных прослоек на поверхности частиц. Причем при отсутствии полиэлектролитов, скорость растворения ионов уменьшается по экспоненциальному закону во времени вследствие смещения pH водной среды от нейтральной точки к величине TH3. Полиэлектролиты же обладают буферной емкостью и способны длительное время сохранять заданное значение pH в водной среде, обеспечивая постоянство скорости растворения ионов с поверхности частиц феррита. В результате возрастает концентрация ионов в растворе, что обуславливает формирование определенной толщины гелеобразной прослойки, образующейся из этих ионов вследствие их осаждения на поверхность частиц в процессе сушки суспензий и приготовления формовочных масс. Активация частиц полиэлектролитами при мокром помоле позволяет на 30-50°C снизить температуру синтеза и спекания ферритовых порошков (таблица 4.8). В целом с помощью правильного выбора ПАВ можно на 20-30% снизить энергоемкость технологии ферритов. Разработки внедрены на ООО «Кузнецкий завод приборов и ферритов» в производстве ферритовых оксидных магнитов.

Таблица 4.8. Влияние добавок полиэлектролитов при мокром измельчении порошков на плотность спеченных изделий бариевых ферритов

Удельная	Полиэлектролит,	Температура	Плотность,
поверхность,	% масс.	спекания, °С	Γ/cm^3
M^2/Γ			
1,09	0	1260	4,70
	Полиакриловая кислота-0,05		4,72
	Полиакрилат триэтанол-	1230	
	аммония -0,1		4,71
		1210	
0,95	0	1370	4,91
	Полиэтиленимин -0,05	1340	4,90
	Полиакрилат аммония -0,1	1320	4,91
0,85	0	1250	4,82
	Лимонная кислота -0,02	1180	4,85
	Цитрат аммония -0,05	1180	4,82

Краткие выводы по главе 4.

В результате экспериментальных исследований показано, что использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритообразующих компонентов и ферритизованной шихты позволяет снизить оптимальные температуры синтеза и спекания, повысить уровень электромагнитных свойств бариевых ферритов. Максимальное повышение активности смеси исходных ферритооразующих компонентов при совместном введении лимонной кислоты и изопропилового спирта можно объяснить тем, что молекулы изопропилового спирта, разлагая частицы карбоната бария на гидрооксид бария и углекислый газ, вызывают насыщение водной среды гидрооксидом бария. Лимонная кислота, связываясь к катионами бария, образует нерастворимые комплексы, которые оседают на поверхности частиц в виде активных гелеобразных прослоек. В результате заметно повышается активность исходных ферритобразующих компонентов к синтезу, позволяющая снизить температуру синтеза гексаферрита бария.

Рассмотрены процессы ориентации однодоменных частиц бариевого феррита при мокром прессовании в постоянном магнитном поле. Заметное повышение текстуры было достигнуто добавлением до 2,5 % масс. полиакрилата триэтаноламмония в суспензию.

Установлено, что процесс ориентации частиц в магнитном поле при мокром прессовании бариевых ферритов наиболее эффективен, когда частицы представляют собой суперпарамагнитные частицы, т.е. однодоменные монокристаллы. Для получения таких частиц необходимо полное разрушение агрегатов частиц при измельчении и достижение размеров частиц менее 1 мкм.

Исследования показали, что заметное повышение плотности и текстуры бариевых ферритов достигается при введении полиэлектролитов в водные суспензии бариевых ферритов в ходе мокрого помола. Полиэлектролиты снижают межчастичное трение, облегчая ориентацию частиц во внешнем магнитном поле и повышая плотность укладки частиц в заготовках.

Проведенные исследования показали, что путем использования ПАВ на основе полиэлектролитов могут быть разработаны экологически безопасные технологии изготовления ферритов, в частности литьем водных шликеров, сеткографией паст и шликеров взамен существующих технологических процессов с применением связок на органических растворителях (трихлорэтиилена, спирта, ацетона).

Высокий уровень электромагнитных параметров изделий достигается за счет снижения межчастичного трения в формовочных массах, что обеспечивает повышение плотности как сырых заготовок, так и спеченных изделий.

Разработанные составы ПАВ позволили сократить длительность технологических циклов и снизить энергоемкость технологии ферритов на 20-30 %; повысить уровень электромагнитных параметров по сравнению с известными аналогами; повысить экологическую безопасность ферритового производства путем замены экологически опасных полуфабрикатов и компонентов на основе органических веществ на компоненты на водной основе.

Разработанные режимы мокрого прессования, составы легирующих добавок, поверхностно-активных и связующих веществ позволили разработать технологию производства высокоанизотропных бариевых ферритов с величиной (B·H)_{max}=40 кДж/м³.

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФЕРРИТОВ БАРИЯ ДЛЯ ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ И ПОСТОЯННЫХ МАГНИ-ТОВ

5.1. Особенности технологии получения гексаферритов бария для приборов СВЧ-электроники

Гексаферриты бария, имеет большой интерес для высокочастотных применений, таких как фазовые переключатели, циркуляторы, антенны и беспроводные технологии для миниатюрных электронных модулей следующего поколения [127]. Стремительное развитие современных систем связи, таких как мобильные коммуникации и спутниковая связь требуют миниатюризации СВЧкомпонентов, увеличения рабочих частот, снижения потерь на вихревые токи.

Гексаферриты обычно получают по классической керамической технологии [105] при высоких температурах спекания до 1350 ^оС и требующие значительных энергозатрат (рисунки 5.1 и 5.2).

Модифицированные гексаферриты М-типа фазового состава BaFe₁₂O₁₉ или SrFe₁₂O₁₉ получали следующим образом. Готовили реакционные смеси, используя следующие порошки: Fe₂O₃, BaCO₃ или Fe₂O₃, SrCO₃, соответственно. Порошки взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0,1 мг в необходимых пропорциях. После взвешивания компонентов производили их совместный помол в шаровой мельнице в течение 2-х часов. Проводили синтез ферритовой шихты (ферритизацию) в печи до температуры 1200 °С на воздухе. Данный температурный режим выдерживали в течение 5 часов. Затем производили охлаждение ДО комнатной температуры. Для снижения температуры спекания, проводили измельчение в мельнице тонкого помола с высокой энергией в течение 2-х часов до размера частиц 0,8-1,8 мкм с введением разработанных ПАВ. Далее проводили приготовление пресс-порошка. К синтезированной шихте добавляли связующее вещество (10 %-й раствор поливинилового спирта в количестве 15 масс. % шихты) и полиэлектролит. Приготовленный порошок прессовали в таблетки или выливали в виде ленты. Пресс-образцы изготавливали холодным односторонним прессованием.

Наиболее оптимальное давление прессования составляет 200 МПа. Полученные изделия спекали в туннельных печах в воздушной среде при T = 1150-1190 ⁰C. Длительность спекания составляла 5 часов. По истечении времени спекания печь отключали и проводили естественное остывание образцов на воздухе.



Рисунок 5.1 – Традиционная технологическая схема получения анизотропных гексаферритов BaFe₁₂O₁₉

Для изготовления анизотропных гексаферритовых заготовок прессование происходит в магнитном поле, приложенном вдоль направления прессования. Для этого используется специальный пресс, оснащенный двумя катушками (электромагнит), которые создают магнитное поле. В верхнюю катушку входит плунжер пресса с укрепленным на нем наконечником, форма которого способствует концентрации магнитного поля. В нижней катушке расположено основание для пресс-формы с отверстием для стока воды, оканчивающееся штуцером для крепления шланга, соединенного через ловушку с механическим вакуумным насосом. Источник, питающий электромагнит, обеспечивает получение постоянного тока до 10 А при напряжении до 20 В.



Рисунок 5.2 – Традиционная технологическая схема получения изотропных гексаферритов BaFe₁₂O₁₉

Рентгеновские исследования подтвердили, что В результате использованной технологии получены поликристаллы как изотропных, так и анизотропных гексагональных ферритов $BaFe_{12}O_{19}$, модифицированных оксидами Sc_2O_3 и La_2O_3 . Характерные рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца поликристаллического изотропного гексаферрита BaFe₁₂O₁₉ модифицированногоксидами Sc₂O₃ и La₂O₃.

Для снижения энергоемкости технологического процесса получения гексаферритов бария (путем снижения температуры синтеза шихты на $50-100^{\circ}$ C и температуры спекания на $60-100^{\circ}$ C) и модификации их свойств использовались технологические схемы, приведенные на рисунках 5.4 и 5.5.



Рисунок 5.4 – Предлагаемая технологическая схема получения анизотропных

гексаферритов BaFe₁₂O₁₉ для СВЧ-электроники



Рисунок 5.5 – Предлагаемая технологическая схема получения изотропных гексаферритов BaFe₁₂O₁₉ для CBЧ-электроники

5.2. Особенности технологии получения магнитов из гексаферрита бария

Ввиду необходимости выбора наиболее оптимальной схемы процесса для обеспечения максимального уровня свойств магнитов была проведена экспериментальная работа по получению порошков феррита бария и магнитов из них по «сухой» и «мокрой» технологическим схемам. Кроме того, при синтезе шихты, необходимо было имитировать загрузку в печь и обжиг шихты адекватно условия работы промышленного термического оборудования. Условия проведения и результаты эксперимента отражены в таблице 5.1.

Анализ результатов показывает, что мокрое измельчение шихты обеспечивает более высокие электромагнитные параметры магнитов, чем сухое измельчение. Способ подачи шихты в печь оказывает влияние на коэрцитивную силу магнитов. Обжиг шихты в виде гранулированных порошков (имитация условий обжига в печи с вращающейся трубой «Гранула») вызывает некоторый рост коэрцитивной силы, уплотнение шихты ее понижает. Последнее очевидно, так как более тесный контакт частиц порошков способствует росту кристаллических зерен.

Таблица 5.1. Влияние помола шихты исходных компонентов («сухой», «мокрый») и способа подачи шихты в печь ферритизации на свойства магнитов

$\mathbb{N}_{\underline{0}}$	Вид по-	S _{уд.}	Способ	S _{уд.} фер.	t _{спек} ,		ЭМП м	агнитов	
опыта	мола	шихты,	подачи	пор.,	°C	Н _с ,	Н _{св} ,	BxH,	B _r ,
	шихты	M^2/Γ	ШИХТЫ	M^2/Γ		кА/м	кА/м	кДж/м ³	мТл
1			nonoutor	1 /3	1140	231	218	30,4	402
1	«мокрый» в	0.95	порошок	1,43	1160	204	195	31,7	412
r	аттриторе	0,20	гранули	1 45	1140	252	238	29,3	396
2			транулы	1,43	1160	231	220	30,6	404
3			nonoutor	1 / 8	1140	231	219	30,4	403
ر	«сухои» в вибро-	0.90	порошок	1,40	1160	203	196	32,2	416
1	мангина	0,20	FROM	1 / 1	1140	220	208	30,8	405
+	мельнице		транулы	1,41	1160	207	199	31,5	411

Лучший комплекс электромагнитных параметров магнитов получен в опыте № 2. Недостаточно высокий уровень коэрцитивной силы магнитов, полученных из порошков, приготовленных по разным технологическим схемам, свидетельствует о слишком большом размере первичных зерен в ферритовых порошках, величина которых не зависит от технологической схемы синтеза порошков, а определяется другими факторами, вероятнее всего, грубодисперсным состоянием исходного сырья. В этом случае в процессе рекристаллизации зерен при спекании магнитов из более крупных исходных частиц вырастают и более крупные кристаллические зерна. Считается [106], что в процессе рекристаллизации размер зерен увеличивается примерно на порядок. Так как размер однодоменной частицы бариевого феррита равен 1 мкм, размер первичных частиц порошка должен быть около 0,1 мкм. Размер частиц исходного сырья, очевидно, должен не превышать размера первичных частиц порошка, что соответствует удельной поверхности гематита $\approx 12 \text{ м}^2/\text{г}$, а бария углекислого $\approx 16 \text{ м}^2/\text{г}$. Отсюда следует, что дисперсность исходного сырья для изготовления бариевых ферритов должна быть как можно более высокой, что, практически, общеизвестно.

Ввиду того, что размер однодоменной частицы бариевого феррита менее 1 мкм, исходное сырье для производства бариевых ферритов должно иметь размер частиц примерно в 1,5 раза меньше, чем синтезированной шихты. В связи с этим, промышленная схема получения порошков феррита бария должна предусматривать возможность перевода исходного агрегированного грубодисперсного сырья в высокодисперсное состояние. Для этого в технологическую схему дополнительно вводятся операции предварительного помола сырьевых компонентов (это попутно способствует его более полному окислению), а также применен мокрый помол шихты в аттриторах, что является наиболее эффективным способом повышения дисперсности порошков с одновременным глубоким смешиванием шихты.

Следует отметить, что известен еще один способ снижения размеров зерен в процессе их рекристаллизации. В силу специфики процесса синтеза магнитожестких ферритов при обжиге шихты ферритизация материала осуществляется на 100 %. При этом формируется кристаллическая структура гексаферрита, а рост зерна при спекании магнитов подавляется введением специальных добавок [104]. В [103] показано, что конечный размер зерен в процессе рекристаллизации тем меньше, чем выше исходная пористость материала. В связи с этим исходную шихту желательно обжигать в слабо связанном состоянии в виде «рыхлого» порошка в статическом состоянии, исключая возможность образования плотных окатышей, что имеет место во вращающихся печах. С этой точки зрения исполь-

зование туннельных печей для обжига шихты предпочтительнее, однако, до начала технологической проработки проекта промышленного производства порошков феррита бария из грубодисперсного исходного сырья был выбран более экономичный вариант использования для обжига шихты вращающейся печи с непосредственным обогревом печного пространства сжиганием жидкого топлива.

С целью проверки возможности получения порошков феррита бария марки ПФБ28 по разработанной промышленной технологической схеме были изготовлены порошки и магниты из них.

Технологические режимы получения порошков следующие:

- помол суспензии магнетита (влажность 50 %) в аттриторе в течение 60 мин. Удельная поверхность помолотого магнетита 0,69 м²/г. Соотношение порошок : шары равно 1 : 8;
- окисление магнетита в гематит во вращающейся печи «Арарат» при 950
 °С в течение 30 мин.;
- дробление гематита в щековой дробилке, отбор фракции порошка менее
 630 мкм;
- сухой помол гематита в вибромельнице М-10 в течение 60 мин. Соотношение порошок : шары – 1 : 10. Удельная поверхность помолотого гематита 0,59 м²/г;
- мокрый помол шихты исходных компонентов в аттриторе. Влажность суспензии 50 %. Соотношение порошок : шары 1 : 8;
- обжиг шихты во вращающейся печи «Арарат» при 1200 °С в течение 40 45 мин.;
- грубый помол продукта обжига шихты в щековой дробилке и отбор фракции порошка менее 315 мкм для последующего тонкого помола;
- сухой помол ферритового порошка в вибромельнице М-10 в течение 60 мин. с добавлением 0,3 масс. % 50%-го раствора триэтаноламина. Соотношение порошок : шары 1 : 10;

мокрый помол ферритовых порошков в аттриторе. Влажность суспензии 50 %. Соотношение порошок : шары – 1 : 8.

В таблице 5.2 приведены характеристики полученных порошков и электромагнитные параметры полученных из них магнитов. Анализ свойств магнитов показывает, что разработанная технологическая схема промышленного производства позволяет изготавливать по ней порошки феррита бария марки ПФБ28.

Таблица 5.2. Электромагнитные параметры магнитов и характеристика порошков, изготовленных по разработанной для промышленного производства технологической схеме.

№	Время	S _{уд.}	S _{уд.} фер.	Мокрый	помол	t _{спек} ,		ЭМП магнитов			
	помола	шихты,	порошка	ферр. порошка		°C					
	шихты,	M^2/Γ	после	Время	S _{уд.}		Нс,	Н _{св} ,	BxH,	B _r ,	
	МИН.		$B/M, M^2/\Gamma$	помола,	шихты,		кА/м	кА/м	кДж/м ³	мТл	
				МИН.	M^2/Γ						
1				180	1 1/	1160	239	229	30,3	402	
1				100	1,14	1170	220	207	28,3	407	
2				240	1.24	160	252	240	30,6	401	
	60	0.77	0.73	240	1,24	1170	234	221	28,9	403	
2		0,77	0,75	220	1 47	1160	251	237	30,8	405	
5				330	1,47	1170	239	230	31,3	402	
1				245	1.50	1150	254	248	28,7	398	
4				343	1,32	1160	246	240	31,2	404	
5	180	1 1 /	0.64	240	1 20	160	260	250	28,2	385	
5	160	1,14	0,04	240	1,29	1190	217	198	27,7	405	
						\geq	2	≥28,0	\geq		
преобвания к Эмпт						248	240		390		

Общеизвестно, что лабораторные условия получения ферритовых порошков абсолютно полностью не удается воспроизвести в промышленном крупнотон-

нажном серийном производстве, в связи с чем при синтезе порошков на лабораторном оборудовании необходимо создание определенного технологического запаса на электромагнитные параметры получаемых изделий. На стадии разработки промышленной схемы технологического процесса изготовления порошков достигнут достаточный уровень остаточной магнитной индукции и магнитной энергии бариевых магнитов.

Исходя из необходимости перевода исходного грубодисперсного сырья в реактивное состояние и подачи магнетита на начало производства в виде суспензии для мокрого помола магнетита и шихты целесообразно использовать наиболее эффективное помольное оборудование – аттритор «Бекас», для мокрого помола ферритового порошка и приготовления суспензии к формованию анизотропных магнитов.

Дозирование суспензии магнетита в аттритор допускается объемное. Конструктивное оформление и принцип работы оборудования на операции сушки суспензии и обжига шихты исходных компонентов определен до начала технологической проработки в силу экономических причин. Прототипом оборудования является печь «Гранула», используемая в крупнотоннажном производстве порошков феррита бария. Конструктивно печь объединяет в себе сушку суспензии шихты и обжиг шихты. Нагрев печного пространства осуществляется непосредственно сжиганием мазутного топлива. Возвратные отходы с системы пылеулавливания печи оцениваются в 10 %. Эти отходы направляют на операцию мокрого помола шихты исходных компонентов. После печи установлен холодильник для охлаждения продукта обжига с производительностью не ниже, чем у печи «Громада-1".

Из печи обжига шихты, как показали исследования, продукт выходит в виде смеси порошка и спекшихся конгломератов частиц размером до 20 мм. Установлено, что конгломераты такого размера в одном помольном агрегате невозможно довести до высокодисперсного состояния. Для обеспечения необходимой тонины помола порошков до удельной поверхности 0,6 – 0,8 м²/г предлагается двухступенчатый помол продуктов обжига с вращающихся печей. В [107] приведено

соотношение между диаметром помольных шаров и максимальным размером конгломератов материала, подаваемого на размол в шаровую мельницу:

$$D_{\mu\nu} = 28 \cdot \sqrt[3]{d_{\mu}}, \text{ MM}$$
(5.1)

где D_ш – диаметр шаров, мм; d_н – размер конгломератов, мм.

Из соотношения 5.1 при d_н = 20 мм, диаметр мелющих шаров должен составлять 76 мм.

В [56] приведено соотношение между диаметром шаров, начальным и конечным размером частиц размалываемого материала:

$$D_{\mu\nu} = 6(\lg d_k) \cdot \sqrt{d_{\mu}}, \,_{\rm MM}$$
(5.2)

где d_k - конечный размер частиц, мкм. Размерность других величин в мм.

Учитывая, что $D_{\mu} = 76$ мм, $d_{\mu} = 20$ мм, из 4.2 получаем $d_{k} = 630$ мкм.

Диаметр шаров последующего помольного агрегата определяется из 5.1 при $d_{\rm H} = 630$ мкм = 0,63 мм.

 $D_{uu} = 28 \cdot \sqrt[3]{0,63} = 24$ MM

Для дробления конгломератов использовали менее габаритную однокамерную мельницу СМ6008 с шаровой загрузкой. Для отсечения крупной фракции продукта дробления устанавливали вибросито с ячейкой 0,4 – 0,63 мм. Возврат на домол составил примерно 15 % от продукта дробления.

На стадии тонкого помола ферритового порошка применяли мельницу CM1456 с шаровой загрузкой камер. Для повышения тонины помола размер шаров во второй помольной камере несколько уменьшили. В связи с тем, что помол ферритового порошка производится с триэтаноламином, предусмотрена непрерывная подача в мельницу раствора триэтаноламина в воде.

Установлена следующая оптимальная загрузка мельницы CM1456 при помоле ферритового порошка:

Первая помольная камера

шары диаметром 24-26 мм – 1600 кг шары диаметром 18-20 мм – 2800 кг шары диаметром 16 мм – 1100 кг

Вторая помольная камера

шары диаметром 16 мм – 1500 кг шары диаметром 14 мм – 2400 кг шары диаметром 12-13 мм – 1400 кг

Производительность помольного оборудования на данной операции составила 500 кг/час.

Окисление магнетита в гематит осуществлялось при 950 °C, что на 250 – 300 °C ниже, чем обжиг шихты. Вследствие этого, механическая прочность конгломератов гематита была значительно ниже, чем у конгломератов обожженной шихты. Для помола гематита, как показали исследования, достаточно одной двухкамерной мельницы CM1456. В этом случае первая помольная камера мельницы используется в качестве дробильного агрегата.

Установлена следующая оптимальная загрузка мельницы CM1456 на операции помола гематита:

Первая помольная камера

шары диаметром 50 мм – 1600 кг шары диаметром 35-40 мм – 2800 кг шары диаметром 24-30 мм – 1100 кг

Вторая помольная камера

шары диаметром 16 мм – 1800 кг

шары диаметром 14 мм – 2400 кг

шары диаметром 12 мм – 1100 кг

Главным техническим показателем системы дозирования исходных компонентов является точность дозирования.

Исходные компоненты – гематит и стронций углекислый находятся в порошкообразном сухом состоянии. Масса шаровой загрузки в аттриторе «Брус-М» равна 2500 кг. Технологическое соотношение порошок : шары при помоле и смешивании шихты равно 1 : 8. Максимальная разовая загрузка шихты в аттритор соответственно 312 кг. В пересчете на окислы (без CO₂) массу загрузки шихты в аттритор можно принять равной 300 кг. В этом случае разовая навеска гематита составит примерно 272 кг, навеска углекислого бария 44 кг, масса шихты 316 кг. В пересчете на окислы годовая масса шихты составит 3500 т.

Мольное соотношение гематита и оксида бария согласно ТУ на порошок марки ПФБ28 должно быть в пределах $n = 6 \pm 0.2$:

n = (масс. доля Fe₂O₃, % / масс. доля BaO, %) \cdot 0,6487 = 6,0 ± 0,2 (5.3)

Химический состав порошка феррита бария должен находиться в пределах:

 $Fe_2O_3 - 90,24 \pm 0,3$ macc. % BaO $- 9,76 \pm 0,3$ macc. %

Определяли допустимые отклонения в точности навешивания исходного сырья.

а – масс. доля Fe₂O₃ в порошке,

б – масс. доля ВаО в порошке.

$$a = \frac{p_a}{p_a + p_{\delta}}, \, \text{где}$$
(5.4)

ра – масса навески гематита,

р_б – масса навески оксида бария.

$$\delta = \frac{p_{\delta}}{p_a + p_{\delta}}, \, \text{где}$$
(5.5)

При фиксированной (неизменной) навеске гематита, равной 272 кг, навески оксида бария при допустимых отклонениях в химическом составе порошка следующие:

n = 6,0
$$p_6 = 29,41$$
 кг $p_6 = 29,41 \pm 0,95$ кг
n = 5,8 $p_6 = 30,42$ кг

Допустимое отклонение в точности взвешивания оксида бария следующее: (0,95·100%) / 29,41 = 3,23 %

При фиксированной навеске оксида бария, равной 29,41 кг, навески гематита при допустимых отклонениях в химическом составе порошка следующие:

n = 6,2	р _а = 281,1 кг	
n = 6,0	$p_a = 272 \ \kappa \Gamma$	$p_a = 272 \pm 9,1$ кг
n = 5,8	p _a = 262,9 кг	

Допустимое отклонение в точности взвешивания оксида бария следующее:

(9,1.100%) / 272 = 3,34%

Показано, что при максимальной ошибке взвешивания навесок в одну сторону (обе навески завышены или занижены одновременно), химический состав порошка не изменяется и находится в номинале, то есть имеет состав: $Fe_2O_3 - 80,94$ масс. %, $BaCO_3 - 19,06$ масс. %. Если же ошибка при взвешивании навесок противоположна (то есть одна завышена, а другая занижена), то допустимые отклонения в точности взвешивания компонентов уменьшаются. В этом случае максимально допустимое отклонение массы навесок должно не превышать $\pm 1,7$ %.

С целью исключения необходимости корректирования химического состава порошков в процессе их промышленного производства необходимо ужесточение величины допустимого отклонения массы навесок исходного сырья и принимаем ее $\leq 1,0$ %, оставляя резерв – 0,7 % на возможные флуктуации, неизбежные в условиях промышленного производства порошков.

Установлено, что дополнительным резервом в обеспечении точности химического состава порошков является усреднение при формировании производственной партии порошка. Масса усредненного порошка равна 7000 кг и содержит в себе 23 навески исходных компонентов. Из теории погрешностей [118] известно, что при увеличении числа навесок (равносильно и снижение массы навесок) точность дозирования увеличивается в $n^{1/2}$ раз, где n – число навесок. Нетрудно убедиться, что если в партии порошка массой 7000 кг не хватает одной навески оксида бария, химический состав такого порошка практически находится в допустимых пределах.

Для усреднения ферритового порошка использовалось два ленточных смесителя емкостью 6,3 м³ на 7000 кг порошка, работающих поочередно, и демпферная емкость объемом 7 м³, вмещающая 8000 кг порошка. Определены условия, обеспечивающие работоспособность оборудования на операции усреднения ферритового порошка.

Учитывая, что на операцию поступает 3500 тонн порошка в год, выбран непрерывный режим работы оборудования.

Соответственно, суточная производительность оборудования составит 9,722 тонн/сутки, часовая производительность – 405 кг/час. Эта производительность является минимально допустимой.

В течение суток необходимо произвести 1,39 усреднений порошка. Максимально допустимое время усреднения порошка 24/1,39=17 часов. Время наполнения демпферной емкости составляет 19 часов.

Скорость загрузки смесителя 1 тонна в час, скорость разгрузки такая же, время усреднения 3 часа. При этих условиях система усреднения порошков работоспособна, но условия работы абсолютно жесткие, то есть любой сбой в работе оборудования снижает пропускную способность оборудования и выпуск готовой продукции.

Количество технологического оборудования для промышленного производства порошков зависит не только от технических характеристик оборудования, но и от режима его работы. Условно можно разделить режимы работы оборудования на непрерывный и непрерывно-периодический. В первом случае оборудование работает на проход, во втором оборудование используется непрерывно, но обработка (приготовление) продукта на нем осуществляется порционно.

Количество единиц оборудования рассчитано исходя из минимально допустимой производительности на конкретной технологической операции процесса изготовления порошков феррита бария и номинальной производительности оборудования, величина которой является минимально допустимой для данного вида используемого оборудования.

Коэффициент использования оборудования рассчитывается по соотношению:

$$K_{ucn} = \frac{M_{e}}{Q_{\mu} \cdot \Phi_{e}}, \qquad (5.6)$$

где: M_{2} – годовой материальный поток на операции технологического процесса, т;

Q_н – номинальная производительность оборудования на операции технологического процесса, т/час;

*Ф*_{*г*} – годовой фонд рабочего времени оборудования – 7800 часов при непрерывной работе.

Для обеспечения сыпучести и текучести шихты при их обжиге в печах с вращающейся трубой необходимо предварительное гранулирование шихты. Традиционно гранулирование осуществляется с помощью дисковых или тарельчатых грануляторов [105]. В традиционных грануляторах формирование сферических гранул происходит в основном под действием сил тяжести и инерции.

Механизмы формирования гранул на дисковых грануляторах до конца не изучены. Отчасти это обусловлено недостаточным вниманием исследователей к данной проблеме. Установлено, что центрами формирования и роста гранул являются капли связующего вещества, наносимые на шихты с помощью распылителя. Исследования показали, что взаимодействие этих капель с шихтой зависит от ряда факторов: контактного угла смачивания связки с шихтой, поверхностного натяжения капли, вязкости связки, дисперсности частиц.

Установлено, что низкая сворачиваемость капли с шихтой затрудняет формирование гранул. Связка, обладающая высоким поверхностным натяжением и малым контактным углом смачивания, быстро проникает в глубинные слои ших-

ты, что также затрудняет формирование гранул. В результате в тарели образуется сырая масса, пропитанная раствором гранул и практически не содержащая гранул.

Исследования показали, что для успешного формирования гранул в дисковых грануляторах необходимо иметь затравочные центры, вокруг которых происходит рост гранул по принципу наращивания снежного кома. Благоприятными центрами формирования гранул являются капли раствора связки, медленно пропитывающие шихту. Такие капли имеют высокий период времени существования и способны скатываться под действием силы тяжести и центробежных сил. Прослойка порошка, смоченная этой каплей, нарастает вокруг нее и происходит формирование сферической гранулы.

Для повышения качества гранул в данной работе использован известный способ гранулирования ферритовой шихты на тарельчатом грануляторе [135]. Способ включает увлажнение шихты во вращающемся диске путем распыления водной суспензии на основе раствора поливинилового спирта, содержащей 20 – 60 % масс. шихты. В данном случае центрами формирования гранул являются капли суспензии, имеющие больший период времени существования, чем капли связки.

Суспензию приготавливали мокрым помолом шихты в течение 30 минут в аттриторе с добавлением 0,2 - 0,5 % масс. поливинилового спирта. Использование этого способа (рисунки 5.6 – 5.8) позволяет в 1,5 - 2 раза повысить насыпную плотность гранулированной шихты и снизить разброс размеров гранул, на 20 - 30 % повысить производительность гранулятора.

Установлено, что период времени существования капель суспензии на 30 – 50 % превышает период времени существования капель раствора связки в грануляторе. Это облегчает процесс формирования гранул. Плотность суспензии примерно в 2 раза выше плотности раствора связки, что обеспечивает более высокую скорость перемещения центров затравки в шихте и более высокую скорость накатки.



Рисунок - 5.6. Влияние содержания шихты бариевого феррита в суспензии на основе 3 % раствора поливинилового спирта, распыляемой для увлажнения шихты, на насыпную плотность (1) и влажность (2) гранул



Рисунок - 5.7. Гранулометрический состав гранулированной на дисковом грануляторе шихты бариевого феррита с распылением в шихту суспензии на основе 3

% раствора поливинилового спирта, содержащей 50 % масс. шихты



Рисунок - 5.8. Влияние содержания шихты бариевого феррита в распыляемой суспензии на производительность гранулятора

Исследования показали, что увеличение насыпной плотности гранулированной шихты от 1 г/см³ до 2 г/см³ позволяет интенсифицировать процессы синтеза бариевого феррита и снизить тем самым температуру синтеза на $20 - 30^{\circ}$ С (рисунок 5.9).



Рис. 5.9. Влияние содержания шихты бариевого феррита в распыляемой суспензии на удельную намагниченность после синтеза шихты при: 1) 1200 °C, 2) 1180 °C, 3) 1170 °C.

Использование полиэлектролитов для снижения вязкости суспензий позволяет значительно влиять на процессы налипания. В частности, аммонийные соли поликислот (цитрат аммония, полиакрилат аммония и т.д.) неустойчивы и могут разлагаться с выделением аммиака. В результате в суспензиях формируется кислая среда, значительно ускоряющая процессы налипания. Поэтому в производстве предпочтительнее использование устойчивых солей (триэтаноламиновые соли, натриевые и т.д.). Причем содержание щелочи должно превышать стехиометрический состав с целью формирования основной среды и уменьшения налипания. В случае использования солей полиоснований (полиэтилениминацетат, поливиниламин хлорид и т.д.) для формирования основной среды количество вводимой кислоты должно быть меньше стехиометрического состава.

Порошок гексаферрита бария, подвергался мокрому измельчению в вибромельнице М10 в течение 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14 часов. Из полученной прессмассы прессовались образцы, которые спекались при температурах 1200, 1230, 1240 и 1250 ^оС. Результаты исследований магнитных свойств, коэффициента усадки и удельной площади приведены в таблице 5.3. Из приведенных результатов, приведенных в таблице, следует, что лучшие магнитные свойства $B_r = 0,36 - 0,37$ Тл и $H_c = 240 - 256$ кА/м получаются при 8 часах помола ($S_{yg} = 1,2808$ м²/г) и температуре спекания 1230 ^оС.

На рисунке 5.10 представлена графическая зависимость коэффициента усадки гексаферрита бария от времени помола и температуры спекания. Из приведенного графика наглядно видно, что с увеличением поверхности (времени помола) и температуры растет коэффициент усадки.
Таблица 5.3. Зависимость магнитных свойств от температуры спекания при различных временах помола

	S _{уд} , м ² /г	Температу- ра спекания, ⁰ С	Коэффици-	Магнитные свойства	
Время помола, час				Среднее зна-	Среднее зна-
			ент усадки,	чение оста-	чение коэр-
			K_{yc}	точной ин-	цитивной си-
				дукции В _r , Тл	лы Н _с , кА/м
1	2	3	4	5	6
2	0,859		1,179	0,3108	222,6
4	0,9902		1,200	0,3294	233,2
6	1,1782		1,205	0,335	256
8	1,2802	1200	-	0,354	247
10	1,3406		1,2077	0,3303	254
12	1,402		1,2107	0,3467	252
14	1,434		1,2135	0,3355	258
2	0,859		1,187	0,3272	221,3
4	0,9902		1,204	0,3315	238,4
6	1,1782	1230	1,209	0,3542	240,13
8	1,2808		1,211	0,3737	256
10	1,3406		1,215	0,3347	244
12	1,402		1,216	0,3563	240
14	1,434		1,217	0,344	247,2
2	0,859		1,188	0,3350	234
4	0,9902		1,208	0,339	248
6	1,178		-	-	-
8	1,2808	1240	1,216	0,3725	250
10	1,3406		-	-	-
12	1,402		-	-	-
14	1,434		1,2185	0,354	256
2	0,859		1,1919	0,34	236
4	0,9902		1,2015	0,328	251
6	1,178		1,2144	0,355	237,2
8	1,2808	1250	1,2185	-	-
10	1,3406		1,2198	0,3488	248
12	1,402		1,2201	0,3477	261,3
14	1,434		-	-	-



Рисунок 5.10 – Зависимость коэффициента усадки от времени помола при различных температурах спекания

Проведенный качественный порошка с помощью оптического микроскопа показал большой разброс частиц: от макрочастиц 3-5 мм до микрочастиц менее 1 мкм.

С учетом такого разброса был выбран не один метод, а перечисленные ниже методы, так как каждый из них в отдельности не мог дать достоверного результата.

Анализ проводился ступенчато:

- качественный оптический анализ;
- ситовый анализ;
- седиментационный центробежный анализ;
- электронно-микроскопический анализ.

Как уже отмечалось, оптический анализ позволил определить граничные размеры частиц порошка и качественно оценить наиболее вероятный размер частиц.

Ситовый анализ проводился протиркой через набор сит с размерами отверстий 100, 80, 71, 63, 56, 40 мкм. Проведенный опыт показал, что частицы менее 40 мкм (просев) составили порядка 90 %, но в результате было потеряно 20 % порошка, что значительно снижает достоверность полученных результатов. Поэтому было принято решение перейти к мокрому просеву через сита с размером ячейки 100, 71 и 40 мкм. Данные приведены в таблице 5.4.

Размер частиц, мкм	Атомный вес	% с накопления	% по фракциям
100	0,27	0,54	0,54
71	0,38	0,76	0,22
40	0,62	1,24	0,48

Таблица 5.4 – Мокрый просев (навеска сбор шлама 50 г)

Из таблицы 5.5 видно, что частицы размером более 40 мкм составили 1,24 % от атомного веса, представляет интерес распределение внутри фракций у различных порошков. Так порошок от плоской шлифовки имеет среди порошков во фракции >100 мкм наибольшее число частиц, а от порезки и профильной шлифовки во фракции от 40 до 71 мкм.

Длина линии	% с накопления	% по фракциям
построения, мм		
7	3,1	3,1
42,4	18,8	15,7
125,2	55,5	36,7
216	95,78	40,26
224	99,33	3,55
	Длина линии построения, мм 7 42,4 125,2 216 224	Длина линии построения, мм% с накопления73,142,418,8125,255,521695,7822499,33

Таблица 5.5 – Центробежная седиментация, просев через сито 40 мкм

Проведенная седиментация порошка гравитационным методом показала, что данный метод из-за быстрого осаждения частиц и их агрегатирования не пригоден. Проведенная далее седиментометрия в поле действия центробежных сил дала возможность количественно оценить наличие частиц с размерами менее 40 мкм и до 2 мкм. Результаты измерений представлены в таблице 5.5. Полученные результаты говорят, что основную массу 79 – 80 % частиц составляют частицы от 3 до 7 мкм. Полученные результаты говорят, что основную массу 79 – 80 % частиц составляют частицы от 3 до 7 мкм.

Электронно-микроскопический анализ позволил исследовать микроструктуру, а так же количественную характеристику размеров частиц порошка. Так же был проработан сравнительный анализ распределения частиц по размерам исходного порошка шлама и после помола. Графическое отображение этого приведено на рисунках 5.9 и 5.10. Наглядно видно, что в исходной пробе шлама преобладают частицы размером от 10 до 50 мкм. После же помола в течение 5 часов акцент смещается в сторону частиц с размером от 4 до 9 мкм. Изучение микроструктур образцов, полученных из порошка шлама взятого на разных стадиях переработки, позволило визуально определить и подтвердить применимость шлама до, и после обработки.

Было установлено, что, начиная с определенного времени помола, дальнейшее его увеличение не вызывает роста диспергированния порошка, но продолжает сказываться на повышении концентрации структурных несовершенств и существенно влияет на свойства.

С увеличением продолжительности помола растут плотность и магнитная проницаемость исследуемых ферритов, что является следствием формирования крупнозернистой структуры с малой пористостью (рисунки 5.11 и 5.12).



Рисунок 5.11 – Микроструктура феррита бария, полученного из исходного немолотого порошка



Рисунок 5.12 – Микроструктура феррита бария, полученного из порошка после

грубого помола 149 Было также установлено, что при помоле в вибрационной и шаровой мельницах величина микронапряжений существенно больше у порошков прошедших обработку в шаровой мельнице, что позволяет получить более высокие значения магнитной проницаемости.

Важное значение для получения однородной по величине зеренной структуры имеет равномерность распределения порошка по размерам после вторичного помола (рисунки 5.13 и 5.14).



Рисунок 5.13 – Микроструктура феррита бария, полученного из порошка после

тонкого помола



Рисунок 5.14 – Микроструктура феррита бария, полученного из порошка, прошедшего всю технологическую цепь переработки

Результаты исследования по этому направлению приведены на рисунках 5.15 и 5.16. Как видно из графиков, поле повторного измельчения преобладают частицы размером от 3 до 7 мкм. В начальной же выборке значительное количество частиц размером от 10 до 50 мкм. При помощи микроскопии установлено, что чем неоднороднее распределение частиц по размерам, тем вероятнее рост отдельных зерен в спеченном изделии, приводящий в конечном итоге к повышению островной разнозернистости структуры (см. рисунок 5.11).



Рисунок 5.15 – Типичное распределение частиц по размерам исходного порошка

Процесс изготовления постоянных анизотропных ферритовых скобообразных бариевых магнитов для простоты описания можно представить рядом следующих друг за другом отдельных операций, наглядно изображенных на рисунке 5.17. Так как описывается реальный технологический процесс, то стадия изготовления сырья опускается и рассмотрение начинается с входного контроля порошка на предприятии по изготовлению готовых изделий магнитов.



Рисунок 5.16 – Распределение частиц по размерам после 5 часов помола

Для изготовления качественных изделий с заданными магнитными параметрами процесс производства требует введения в состав порошка различных добавок, которые несут в себе разнообразные функции. На протяжении многих лет не удалось найти достоверных зависимостей качества готовых изделий от объема и типа вводимых компонентов. Эти данные определяются с учетом качества и состава исходного ферритового порошка, личных предпочтений и знаний технологов, многочисленных экспериментов с добавками. От знания химического состава порошка идет предпосылка для определения примерного количества добавки. Определение состава порошка каждой новой партии ведет лаборатория входного контроля. Из порошка прессуются образцы-таблетки в соответствии с размерами, которые предъявляет измерительная аппаратура. Измерение проводится на рентгенографическом спектрографе. Работа спектрографа полуавтоматическая: требует от оператора смены исследуемых образцов и визуальной обработки полученных результатов. Параллельно с определением химического состава порошка идет определение дисперсности порошка. Несмотря на то, что данные по размеру частиц содержатся в паспорте на партию, точное знание этого параметра имеет большое значение для определения технологических факторов помола по-

рошка. Данные, собранные на входном контроле, определяют дальнейшие действия по производству магнитов: количество, состав добавки и время ее введения в порошок, продолжительность помола.



Рисунок 5.17 – Организация технологического процесса производства бариевых оксидных магнитов

На стадии дозирования происходит приготовление смеси для ее обработки – помола в специальных помольных агрегатах – аттриторах. В них происходит первичная обработка сырья: порошок в результате длительного помола достига-

ет необходимой степени дисперсности, а за счет активного перемешивания – равномерности распределения частиц порошка и добавок по объему смеси. Так как загрузка аттритора велика (несколько сотен килограмм), а количество добавок – единицы весовых процентов, то их отмеривание проводится на обычных (магазинных) весах, и, несмотря на это ошибка невелика. Подбор типов добавок и их количество определяется для каждой партии порошка по результатам входного контроля технологом процесса.

Помол проходит в аттриторах, обеспечивающих хорошее качество помола и качественную однородность. Помол и перемешивание осуществляется за счет измельчающего действия приведенных в движение шаров, которыми заполнен аттритор. В промытый аппарат загружают шары, заливают воду и засыпают порошок и присадки в соответствии с технологией, характеристиками помольного агрегата и ранее рассчитанными параметрами. Вода способствует более тщательному помолу порошка, а также будет далее способствовать при прессовании тонкодисперсной суспензии. Продолжительность помола определяет заданная технологией конечная дисперсность суспензии. Ориентировочное время помола определяется оператором аттритора по начальной дисперсности порошка. По истечении этого времени из аттритора берутся пробы, по которым и определяется, достигнута ли необходимая тонкость порошка или нет. После проведения мокрого помола влажная ферритовая суспензия отправляется по трубопроводу на следующую операцию, направленную на освобождение массы от излишней влаги.

После поступления по трубопроводу суспензия скапливается в реакторе, который представляет собой большой бак со встроенной мешалкой для перемешивания суспензии и сифонным устройством для отсоса излишней влаги. Когда вся суспензия со всех задействованных в процессе аттриторов поступила в реактор, включается мешалка для усреднения суспензии. После этого масса отстаивается в течение длительного времени. Выделившаяся вода откачивается сифоном, а затем суспензия опять перемешивается перед подачей на следующий этап – сушки на барабане.

Барабан для фильтрования представляет собой сложное устройство, предназначенное для сушки ферритовой суспензии непосредственно перед прессованием с достижением заданного уровня влажности. После сушки на барабане суспензия становится более густой, и поэтому требует постоянного перемешивания, которое идет и в процессе сушки и после нее. Процесс сушки можно описать следующим образом: барабан с намотанной на него тканью, вращаясь, зацепляет на себя часть суспензии из поддона; поверхность барабана подогревается паром, за счет этого из суспензии происходит выпаривание влаги. В конце цикла вращения высушенная суспензия отделяется от барабана ножевым устройством и ссыпается в емкость, из которой потом и поступает на прессование.

Прессование заготовок для изготовления постоянных анизотропных ферритовых бариевых магнитов проводится в магнитном поле 700 кА/м. Суспензия подается на прессование с влажностью, необходимой для успешного прессования и качественной анизотропии. После сушки суспензия распределяется по прессам и загружается в них в специально отведенные емкости. Эти емкости также снабжены мешалками для того, чтобы более-менее густая масса порошка не застыла и скомкалась, а оставалась жидкой и способной перемещаться по трубам. Перемешивание осуществляется непрерывно. Используемые прессы позволяют одновременно изготовлять от одного до четырех изделий одновременно в зависимости от размеров прессовок. Конструкция пресса устроена таким образом, что изделия прессуются в зазоре магнитной системы. Работа пресса полуавтоматическая: оператор необходим для снятия отпрессованных заготовок, а также для замены фильтровальных материалов. Дозировка прессовки, время набора давления, время прессования, токи намагничивания и размагничивания и прочие параметры прессования задаются перед началом процесса на пульте управления и далее поддерживаются автоматически. Особенностью прессования является то, что подвижный пуансон находится снизу, а откачка влаги идет сверху и снизу изделия через фильтровальные элементы с помощью вакуумной системы, а не сбоку, что обеспечивает равномерный отсос жидкости и предотвращает растрескивание заготовок. В цикле прессования дозирующее устройство впрыскивает

суспензию в камеру прессования, нижний пуансон начинает наращивание давления, одновременно с этим включается магнитное поле и начинается откачка влаги. После достижения необходимых размеров заготовки давление в течение некоторого времени выдерживается. Затем давление снимается, пуансон отходит вниз, и оператор вынимает готовые изделия. И цикл повторяется заново. После извлечения изделий из пресса оператор с помощью специального инструмента снимает фаски с прессовки. То, что получается после прессования, имеет форму и размеры (с учетом усадки при спекании) готового изделия.

Перед спеканием технология изготовления магнитов предусматривает сушку прессовок в контейнерах на воздухе в обычных условиях в течение нескольких суток.

Спекаются прессовки в электропечах непрерывного действия в соответствии с технологическим описанием при температуре, определяемой по результатам аттестации ферритового порошка. Печь представляет собой длинный закрытый транспортер, внутри которого располагаются несколько температурных зон, обеспечивающих спекание прессовок в соответствии с технологией изготовления конкретных изделий. По ходу транспортера печь снабжена термодатчиками, позволяющими непрерывно контролировать процесс спекания. После спекания изделия имеют окончательные свойства, и те, что не удовлетворяют заданным, признаются бракованными.

По выходу из печи после остывания до комнатной температуры все изделия подвергаются контрольному осмотру, заключающемуся в обнаружении видимых на глаз дефектов: трещин, сколов и пр., отрицательно влияющих на свойства будущих готовых изделий и неустранимых в ходе дальнейшей механической обработки. Одновременно с этой операцией производится выборочный или полный контроль геометрических параметров спеченных изделий на соответствие рассчитанным. Среди годных осуществляется выборочный контроль магнитных параметров: остаточной индукции и коэрцитивной силы. Образцы, прошедшие контроль после спекания, считаются годными и имеют достаточные магнитные

свойства, далее подвергаются механической обработке: резке и шлифованию, – для придания магнитам конечного вида готовых изделий.

Характерной особенностью мессбауэровских спектров исследованных образцов после их отжига при 900 °C в течение 2 – 30 мин. (рисунок 5.18) является то, что с увеличением длительности отжига наблюдается рост относительной активности секстиплета от 12К-подрешетки феррита, т.е. увеличение содержания гексаферрита бария в смеси. Подобная картина наблюдается и при более низких температурах.



Рисунок 5.18 - Мессбауэровские спектры образцов, содержащих Fe_2O_3 , $BaCO_3$ и 20 % $BaFe_{12}O_{19}$, после отжига при 900 °C в течение 30 (а) и 10 (б) мин.

Исследования показали возможность получения поликристаллических модифицированных гексагональных ферритов для подложек СВЧ-электроники с использованием разработанных ПАВ.

В работе решена задача получения порошков феррита бария марки ПФБ28 ПО ТУ6-00204854-18-93 С высоким уровнем ЭМП ИЗ обогащенного суперконцентрата магнетита АО «Олкон» и грубодисперсного бария углекислого по ТУ 95-2326-91 Кирово-Чепецкого ГОКа. Выбор такого исходного сырья обусловлен его низкой стоимостью сравнению по синтетическим С «реактивным» сырьем для производства магнитожестких ферритов.

Показана необходимость и разработано техническое обоснование проведения процесса окисления магнетита в гематит в воздушной атмосфере вращающейся печи с косвенным нагревом трубы.

Определены физические свойства исходного сырья и разработаны три варианта технологических схем получения порошков феррита бария. Выбрано лабораторное оборудование для проведения экспериментальных работ с учетом максимальной возможности имитации на нем условий промышленного производства порошков.

Уровень электромагнитных параметров магнитов из порошков, полученных по трем вариантам технологических схем, а также при сравнении сухого и мокрого измельчения порошков показал необходимость более тонкого мокрого помола исходного грубодисперсного сырья.

Разработана технологическая схема промышленного производства порошков феррита бария марки ПФБ28 из грубодисперсного сырья, предусматривающая его глубокий помол, включая помол поступающего в помол магнетита.

Технически обоснован выбор технологического оборудования по операциям технологического процесса и разработаны требования к нему. Работоспособность оборудования в необходимых случаях подтверждена циклограммами.

Показана необходимость предварительного помола углекислого бария, который в условиях промышленного производства может быть осуществлен в аттриторах «Бекас» перед загрузкой в них исходной шихты. Подтверждено положительное влияние снижения температуры ферритизации шихты.

Для повышения качества гранул использован новый способ гранулирования шихты бариевого феррита на тарельчатом грануляторе перед синтезом в печи с вращающейся трубой. Способ включает увлажнение шихты в грануляторе путем распыления водной суспензии на основе поливинилового спирта, содержащей 20 – 60 % масс. шихты. Использование этого способа позволяет в 1,5 – 2 раза повысить насыпную плотность гранулированной шихты, на 20 – 30 % повысить про-изводительность гранулятора, снизить разброс размеров гранул.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Установлено, что при использовании добавок Al₂O₃, Ga₂O₃ и Sc₂O₃ происходит изменение коэрцитивной силы ферритов за счет изменения параметров кристаллической решетки и константы кристаллографической анизотропии (K₁). При этом наиболее существенное возрастание коэрцитивной силы обнаружено при введении Al₂O₃ до 10% масс, что объясняется малым радиусом катионов Al³⁺. Однако, при этом примерно в два раза снижается остаточная магнитная индукция B_r, что приводит к заметному уменьшению магнитной энергии (B·H)_{max}. Оптимальный уровень свойств магнитов достигается при введении 0,05 – 0,10 % масс. Al₂O₃. Использование добавок с большим ионным радиусом катионов металла (Sc³⁺), приводит к снижению коэрцитивной силы и целесообразно для CBЧ-техники.

2. Установлено, что при спекании бариевых ферритов введение добавок феррита-алюмината бария или других изоморфных добавок к ферриту бария путем взаимной (преимущественно поверхностной) диффузии ионов Ba^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} происходит образование по всей поверхности его кристаллитов высококоэрцитивного тонкого слоя твердого раствора $Ba_{1-x}Sr_xAl_yFe_{12-y}O_{19}$. Этот слой служит

барьером для смещения доменных границ. При таком частичном подавлении процесса смещения доменных границ возрастает коэрцитивная сила и энергетическое произведение (В·H)_{max} ферритовых магнитов. Если в ходе спекания происходит рост отдельных кристаллитов до многодоменного состояния, то высококоэрцитивная прослойка твердого раствора феррита-алюмината, очевидно, будет располагаться внутри кристаллитов, частично препятствуя смещению доменных границ.

3. Показано, что перспективной добавкой, обеспечивающей получение гексаферритов с требуемой микроструктурой, является оксид лантана в количестве 0,5 - 1,5 % масс. Использование труднорастворимых до определенной температуры дисперсных частиц La₂O₃ обусловливает торможение границ зерен при спекании ферритов, обеспечивая формирование мелкозернистой структуры и увеличение электросопротивления, а также снижение коэрцитивной силы в результате замещения ионов Fe³⁺ более крупными ионами La³⁺, что важно для СВЧ-техники.

4. Показано, что увеличение коэрцитивной силы бариевых ферритов при использовании H_3BO_3 , CaCO₃ и SiO₂ обусловлено формированием на межзеренных границах прослоек немагнитной стеклофазы, эффективно тормозящей смещение доменных стенок. С другой стороны, эти добавки при высокотемпературном спекании активируют процессы уплотнения бариевого феррита при спекании и тормозят рост зерен при рекристаллизации. Все это способствует получению плотной мелкозернистой структуры, обеспечивающей повышение коэрцитивной силы магнитов.

5. Проведены комплексные исследования влияния химического состава, легирующих добавок, текстуры и параметров микроструктуры на температуру спекания и свойства высокопроницаемых гексаферритов с магнитной проницаемостью более 10. Определены характер и степень влияния легкоплавких стеклообразующих добавок и комплексных добавок, содержащих кальций, кремний, бор, алюминий, лантан и др., на процессы формирования микроструктуры и магнитные свойства гексагональных ферритов.

6. Показано, что мокрое измельчение гексаферритов с использованием поверхностно-активных веществ, формирующих слабокислую среду с pH = 5-6, обеспечивает формирование активных гелеобразных прослоек на поверхности частиц, позволяющее активировать последующее спекание гексаферритов.

7. Разработан способ повышения активности частиц гексаферритов, при мокром измельчении с помощью поверхностно-активных веществ на основе изопропилового спирта и лимонной кислоты, позволяющий снизить температуры синтеза и последующего спекания на 30-50°C. Установлены закономерности влияния состава связки на реологические свойства суспензий, гранул и паст, что позволило заметно снизить энергозатраты на операциях сушки и гранулирования порошков, а также на операции изготовления пресс-заготовок из гексаферритов.

8. Установлено, что заметное снижение температуры спекания, повышение плотности и текстуры анизотропных гексагональных ферритов достигается мокрым прессованием в магнитном поле при введении полиэлектролитов в водные суспензии. Полиэлектролиты, адсорбируясь на поверхности частиц феррита, формируют двойной электрический слой, снижающий межчастичное трение и облегчающий ориентацию частиц во внешнем магнитном поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Постоянные магниты: Справочник. Под ред. Ю. М. Пятина М.: Энергия, 1980, 488 с., ил.
- Morisako A. Ba-ferrite films for microwave applications. J. of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, v. 193, p. 110 – 113.
- 3. Cochardt A. Journal of Applied Physics, 1966, v. 37, p. 1112 1116.
- Zhnang Z. Synthesis oh high coercitivity hexaferrite powders. IEEE Trans. Magn. 2000, v. 36, p. 2405 – 2409.
- Duaz-Castanon S. Magnetic Properties of Hexaferrites. Mater. Science Letters 2001, v. 47, p. 356 – 360.
- 6. Shirk B. and Bussen W. Journal of Applied Physics, 1969, v. 40, p. 1294 1299.
- Reed J.S., Fulrath R.M. Characterization and Sintering behavior of Ba- and Srferrites. J. Amer. Ceram. Soc., 1973, v. 56, № 4, p. 207 – 210.
- Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия. -1983. – 256 с.
- 9. Batti P. Diagrammi di stato stracture e comportamento magnetico del ferriti esagonali. Ceramurqia, 1976, v. 6, № 1, s. 11 16.
- 10.Beretka J., Braun T. Studies on the reaction between barium carbonate and iron III-oxide. Austral J. Chem., 1971, v. 24, p. 237 240.
- 11.Haberey F., Kockel A. The formation of strontium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ from pure iron oxide and strontium carbonate. J.EEE Transaction on Magnetics, 1976, v. 12, №6, p. 983 985.
- 12.Аксельрод Н.Л., Воложанина Н.Н., Бушкова О.В., Ткаченко Е.В. Твердофазный синтез ферритов бария. Свердловск 1984, 38 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ, 1984, №918, ХП-Д84.
- 13.Brisi C., Rolando P. Richerche sul sistema ossido di stronzio-ossido ferricoossigeno. — Ann. Chim. Rome., 1969, v. 59, №5, s. 385 – 399.

- 14.Winkler G. Die Buldung und umwandlung hexagonaler und trigonailer magnetischer phasen in Dreis taffsystem BaO-MeO-Fe₂O₃. — Jn. Reactivity of Solids, New York, 1986, 316 p.
- 15.Batti P. Diagramma d'equilibro de sistema BaO-Fe₂O₃. Ann. Chim. Rome, 1962, v. 52, №8, s. 941 961.
- 16.Vogel R.H., Evans B.J. Sublattice magnetizations and texture in BaFe₁₂O₁₉ ceramic compacts. — J.Applyed Physics, 1978, v. 49, №3, p. 1570 – 1572.
- 17.Slocceari G. Phase equilibrium in the subsystem BaO·Fe2O3 BaO·6Fe2O3// J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V56 №9. P.489-490.
- 18.Ситников А.Ф., Богдан Б.Н. Свойства, технология ферритовых постоянных магнитов и их применение. Электротехническая промышленность. Серия 20. Выпуск 7, 1989, с. 1 – 52.
- 19.Kagotani T. Magnetic Properties of BaO и Fe₂O₃ and Phase Diagram in BaO Fe₂O₃ System. IEEE Transactions on Magnetics. 1995, v. 31, №6, p. 3674 3676.
- 20. Френкель Я., Дорфман Я. Nature, London, 1930, v. 126, p. 274 281.
- 21.Kuttel C. Physics Review, 1946, v. 70, p. 965 971.
- 22.Neel L. Magnetic Properties of Ferrites. Annual Univer. Grenoble, 1946, v. 22, p. 299 308.
- 23.Went J., Rathenau P. Structure of Ferrites. Physical Technic Review, 1958, №1,
 p. 12 18.
- 24.Шур Я.С. и др. Физика магнитных материалов, 1962, т. 14, №4, с. 523-527.
- 25.Goto Y. Phase diagram of the SrO-Fe₂O₃ system in its Fe₂O₃-rich region and the growth of SrO·6Fe₂O₃ single crystal in composition-deviated melts. J.Japan. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 1971, v.17, p. 193 197.
- 26.Meer A., Slijkerman N. Mechanical Properties of Ferrites. // Ferrites. Proceedings of the International Conference. Kyoto. 1982. P.301-305.
- 27.Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. 504 с.
- 28.Stuijts A., Wijn H. Ferrocsplanes with Oriented Crystalls. // J. Philips techn. Rev.
 1957/58. V.19. P. 209-214.

- 29. Sixtus K. American Institute Electronic Engineer, 1955, v. 78, p. 120 127.
- 30.Шольц Н.Н., Щепкина Л.Я., Ферриты. Минск. АН БССР, 1960, с. 302.
- 31.Цатурян С.А. Электронная техника. Серия VII, 1967, №1, с. 3 8.
- 32.Хасанов В.В., Ульбашева Р.Д. Синтез субмикронных магнитных кристаллитов на основе BaFe₁₂O₁₉ из B₂O₃-содержащих оксидных стекол.// Научнотехнический вестник Поволжья Химические науки, №1 2016 с.29-32.
- 33.Михайлов Г.Г., Макровец Л.А. Фазовые равновесия при взаимодействии бария с компонентами жидкой стали.// Вестник ЮУрГУ. серия Металлургия. -2014, том 14, № 2 С 6 – 10.
- 34.S. Kanagesan, M. Hashim, S. Jesurani, T. Kalavani, I. Ismail. "Influence of Zn– Nb on the Magnetic Properties of Barium Hexaferrite". J.Supercond. Nov. Magn, 27 (2014) 811-815.
- 35.D. A. Vinnik, D. A. Zherebtsov, L. S.Mashkovtseva, S. Nemrava, N. S. Perov, A. S. Semisalova, I. V. Krivtsov, L. I. Isaenko, G. G. Mikhailov, R. Niewa. "Ti-substituted BaFe₁₂O₁₉ single crystal growth and characterization". Crystal Growth & Design, 2014, v.14. P. 5834-5839.
- 36.H. Sozeri, Z. Mehmedi, H. Kavas, A. Baykal. "Magnetic and microwave properties of BaFe₁₂O₁₉ substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions". Ceramics International, 2015, v.18. - P. 2010-2014
- 37.M. Sharma, S. C. Kashyap, H.C. Gupta. "Effect of Mg-Zr substitution and microwave processing on magnetic properties of barium hexaferrite". Physica B, 2014, v.448. - P. 24-28.
- 38.D. A. Vinnik, D. A. Zherebtsov, L. S.Mashkovtseva, S. Nemrava, N. S. Perov, A. S. Semisalova, I. V. Krivtsov, L. I. Isaenko, G. G. Mikhailov, R. Niewa."Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals". Journal of Alloys and Compounds, 2014, v.615. P. 1043-1046.
- 39.S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma. "Comparison of structural and magnetic properties of La3+ substituted BaFe₁₂O₁₉ prepared by different substitution methods". Physica B, 2014 v.448. - P. 57-59.

- 40.M. Manawan, A. Manaf, B. Soegijono, A. Yudi. "Microstructural and Magnetic Properties of Ti²⁺-Mn⁴⁺ substituted Barium Hexaferrite". Advanced Materials Research, 896 (2014) 401-405.
- 41.D.A. Vinnik, A.Yu.Tarasova, D.A.Zherebtsov, L.S.Mashkovtseva, S.A.Gudkova, S. Nemrava, A.K.Yakushechkina, A.S.Semisalova, L.I.Isaenko, R.Niewa. "Cusubstituted barium hexaferrite crystal growth and characterization". Ceramics International, 41 (2015) 9172-9176.
- 42.D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, S.A. Gudkova, A.N. Anikeev, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa. "Tungsten substituted BaFe12O19 single crystal growth and characterization". Materials Chemistry and Physics, 156 (2015) 99-103.
- 43.D.A. Vinnik, A.S. Semisalova, L.S. Mashkovtseva, A.K. Yakushechkina, S. Nemrava, S.A. Gudkova, D.A. Zherebtsov, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa. "Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals". Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 416
- 44.Muller H. and Heinekce V. Wissen Ztat., Dresden, 1964, v. 11, p. 465 470.
- 45.Erchak M., Fannkuchen J., etal. Journal of American Chemical Society, 1946, v. 18, p. 2085 2094.
- 46.Позин М. Технология минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1961, с. 276 с ил.
- 47.Грановский И., Степанова Ю. и др. Порошковая металлургия, 1970, №6, с. 62-67.
- 48.Иванов О., Штольц Е., Шур Я. Физика магнитных материалов, 1966, т. 22, №3, с. 455 459.
- 49.Сикстус К., Кроненберг К., Тензер Р. Магнитная структура ферромагнетиков. Сб. статей под ред. Вонсовского М., 1959, с. 362 – 366.
- 50.Цатурян С.А. Электронная техника. Серия VII. 1969, т.1, №18, с. 3 6.
- 51.Летюк Л.М., Балбашов А.М., Крутогин Д.Г. и др. Технология производства материалов магнитоэлектроники. М., Металлургия, 1994, с. 416.
- 52.Хашимото Ф. Материалы международной конференции Интермаг. 1987, с. 108 – 114.

- 53.Kitakami O., Goto K. and Sakurai T. A study of the Magnetic Domains of Isolated Fine Particles of Ferrite. – Jap. J. Applied Physics, 1988, v. 27, №12, p. 2274 – 2277.
- 54.Reed F. and Runk P. Dry Pressing. Treatise on Mater. Science and Technology, 1976, №9, p. 71 93.
- 55. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1984. с. 273.
- 56.Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. с. 471.
- 57.Шуткевич В.В., Грибанова Е.В., Тихомолова К.П. Коллоидно-химические исследования ферритов: обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы, 1987, вып. 7, с. 56.
- 58.Adams E. Slip-Cast Ceramics, Refractory Materials, 1971, №5, p. 145 -?
- 59. Добровольский А.Г. Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977, с. 214.
- 60.Авторское свидетельство СССР. Способ получения водных суспензий ферритовых порошков. Шуткевич В.В., Тихомолова К.П., Грибанова Е.В. и др. Опубл. в Б.И., 1984, №4, с. 74.
- 61.Vogel E. Dispersants for Ferrite Slurries. American Ceram. Soc. Bulletin, 1980, v. 58, №4, p. 453 458.
- 62.Bruch C. Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process. American Ceram. Soc. Bulletin, 1962, v. 41, №12, p. 799 806.
- 63.Onoda G. Green Body Characteristics and their Relationship to Finished Microstructure. Ceramic Microstructures, 1976, Proc. Int. Symp., 1977, p. 163 – 183.
- 64.Francois B. and Kingery W. The Sintering of Crystalline Oxides, II. Densification and Microstructure Development in VO₂. Sinterina and Related Phenomena, 1967, p. 499 535.
- 65.Lange F. Sinterability of Agglomerated Powders. J. Americ. Ceram. Soc., 1984, v.
 67, №2, p. 83 89.
- 66.Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1984, с. 360.

- 67.German R. Surface Area Reduction Kinetics During Multiple Mechanism Sintering. Science of Sintering, 1978, v. 11, №2, p. 83 – 90.
- 68.Whittemore O. and Sipe J. Pore Growth During the Initial Stages of Sintering. Powder Techn., 1979, v. 9, №4, p. 159 – 164.
- 69.German R. A Sintering Parameter for Submicron. Powders. Science of Sintering, 1978, v. 10, №1, p. 11 25.
- 70.Кригер Э.М., Марковский Е.В., Особенности синтеза высокодисперсных ферритовых материалов. Порошковая металлургия, 1976, №4, с. 92 95.
- 71.Cable R., Sintering Crystalline Solids. Journal of the Applied Physics, 1961, v. 32, №5, p. 787 799.
- 72.Johnson D. A General Model for the Intermediate Stage of Sintering. J. Amer. Ceram. Soc., 1970, v. 53, №10, p. 574 577.
- 73.Пинес Б.Я. О спекании в твердой фазе. Журнал технической физики, 1946, т.
 16, №6, с. 737 743.
- 74.Constantinesku F., Motoc C. and Glodeam F. Porosity in Mn-Zn Ferrites During the Intermediate Stage of Sintering. Revue Rouman. de Phys., 1974, v. 10, №10, p. 1101 – 1106.
- 75.Kurtz S. and Carpay F. Microstructure and Normal Grain Growth in Metalls and Ceramics. J. Applied Physics, 1980, v. 51, №11, p. 5725 5744.
- 76.Brook R., Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth. J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, №11, p. 56 – 57.
- 77.Kuczynski G. Statistical Theory of Sintering. Z. Metallkole, 1976, v. 67, №9, p. 606 610.
- 78.Хиллерт М., Сундман Б. Анализ примесного торможения движущихся границ зерен и межфазных границ в бинарных сплавах. Новости физики твердого тела, 1978, вып.8, с. 259 – 287.
- 79.Brook R. Controlled Grain Growth. Treatise on Materials Science and Technology, 1976, №9, p. 331 – 364.
- 80.Hillert M. On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth. Acta Metallurgica, 1965, v. 13, p. 227 238.

- 81.Gladman T. On the Theory of the Effect Precipitate Particles on Grain Growth in Metalls. Proc. of the Royal Soc., 1966, v. 294, №1438, p. 298 – 309.
- 82.Giles A. and Westendorp F. The Effect of Silica on the Microstructure of Mn-Zn Ferrites. Journ. de Phys., 1977, v. 37, №4, Suppl., p. 317 320.
- 83.Yan M. and Johnson D. Impurity-Induced Exaggerated Grain Growth in Mn-Zn Ferrites. J. American Ceram. Soc., 1978, v. 61, №7-8, p. 342 349.
- 84.Bando Y., Ikeda Y. and Akashi T. Role of CaO and SiO₂ in Sintering of Mn-Zn Ferrite. Modern Devel. in Powd. Metall., 1971, №4, p. 339 348.
- 85.German R. A Quantitative Theory of Diffusional Activated Sintering. Science of Sintering, 1983, v. 15, №1, p. 27 42.
- 86.Franken P. The Influence of the Boundary on the Temperature Coefficient of Ti-Substituted Telecommunication Ferrites. IEEE Trans. on Magnet., 1978, v. 14, №5, p. 898 – 899.
- 87.Hosokawa S. and Okimoto K. Influences of Particle Size and Magnetic Field during Compacting on the Degree of Alignment of Ba-ferrite. J. of Japan Society of Powder and PM, 1998, v. 45, №1, p. 77 – 81.
- 88.Ягло Г.Н., Филимонова Н.А., Мала Е.В. Кинетика топографии текстурирующего поля при прессовании порошковых магнитов. Электротехника, 1997, №3, с. 27 – 30.
- 89.Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Налогин А.Г., Урсуляк Н.Д., Алексеев А.А., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю. Влияние базового состава и легирующих добавок на свойства гексаферритов. // Журнал неорганической химии. 2016. – т.61. - № 3. - С. 294-299.
- 90.Kostishyn V.G., Andreev V.G., Chitanov D. N., Timofeev A. V., Adamtsov A.U. Effects of base composition and dopants on the properties of hexagonal ferrites. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016. V.61. N.3. P. 279-283.
- 91.Taguchi, T. Takeishi, K. Suwa, K. Masuzawa and Y. Minach High Energy Ferrite Magnets. // Supplement au Journal de Physique III de mars. 1997.
- 92.Mones A.H. and Banks E. Magnetic properties of Ba-ferrites. //J. Phys. Chem.

Solids. – 1958. - V.4. – p. 217-222

- 93.Mulay V.N. and Sinha A.P.B. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1970. V.8. p.412-415
- 94.Meisen U., Eiling A. Temperature dependence of magnetic properties and site occupation of various Ba-ferrites // IDEE Transactions on Magnetics. 1990. V.26. №1. p. 21-23
- 95.Костишин В.Г., Андреев В.Г., Урсуляк Н.Д., Алексеев А.А., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю. О роли влияния базовых составов и легирующих добавок на свойства бариевых и стронциевых гексаферритов. VI международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Москва - 26 – 28 мая 2015 г. с.175.
- 96.Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1979. – Т.2. – 359 с.
- 97.Collomb A., Wofers P. and Obradors X. Neutron diffraction studies of some hexagonal ferrites. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – V.62. – N.57. – P.57-59
- 98.Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. – Т. 2. – 504 с.
- 99.Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И. Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Казанский университет, 1978. 181 с.
- 100. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005 352 с.
- 101. Проблемы порошкового материаловедения. Ч.V. Технология производства порошковых ферритовых материалов. / В.Н. Анциферов, Л.М. Летюк, В.Г. Андреев и др.- Екатеринбург: УрО РАН, 2005.-408 с.
- 102. Летюк Л.М., Андреев В.Г., Гончар А.В. Стрыгин А.А. Влияние магнитного поля на реологические свойства суспензий стронциевых ферритов. // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. - № 4. – С. 477–480.
- 103. Проблемы пленочной технологии постоянных магнитов из стронциевых ферритов./ А.В. Гончар, В.Г. Андреев, М.В. Таравко и др.// Известия вузов.

Материалы электронной техники.- 1998.- №1.- С.38-41.

- 104. Проблемы порошкового материаловедения. Ч.Ш. Реология дисперсных систем в технологии функциональной магнитной керамики/ В.Н. Анциферов, В.Г. Андреев, А.В. Гончар и др.- Екатеринбург: УрО РАН, 2003.-147с.
- 105. Проблемы порошкового материаловедения. Ч.IV. Материаловедение поликристаллических ферритов/ В.Н. Анциферов, Л.М. Летюк, В.Г. Андреев и др.- Екатеринбург: УрО РАН, 2004.-394с.
- 106. Горелик С.С., Бабич Э.А., Летюк Л.М. Формирование микроструктуры и свойства ферритов в процессе рекристаллизации. – М.: Металлургия, 1984. – 112 с.
- 107. Павлов Г.Д., Пятунин М.Д., Радченко М.П. Анализ методов получения ферритовых порошков и сырьевых материалов для них. - Обзор по электронной технике. Серия Б. Материалы. Вып. 7 (1496). М., ЦНИИ Электроника, 1989, с. 8. ил.
- 108. Ruthner M.J., Richter H.C., Steiner I.L. International Conference of Ferrites, Japan, 1970, 7 B2.1, p. 183 190.
- 109. Бабич Э.А., Улановский Б.М. Технология производства ферритов и радиокерамики. – М.: Высшая школа, 1984. – 223 с.
- 110. Prasad S. Preparation and magnetic properties of Sr-ferrite. IEEE Trans.
 Magn., 1993, v. 29, №6, p. 3370 3372.
- 111. Ягло Г.И., Котенев А.С. Формирование текстуры порошковых магнитов в переменных полях // Порошковая металлургия. 1986, №2, с. 96-99.
- 112. Homma M., Sugimoto S. Hard Magnetic Materials. J. Magn. Society Jap., 1996, v. 20, №4, p. 826 833.
- 113. Курдюмов Г.М., Ющенко А.С., Попов Я.Н., Гончар А.В., Павлова Н.В. Использование нестехиометрических полиэлектролитных комплексов для очистки сточных вод от взвешенных веществ. Тезисы доклада на Второй Всесоюзной конференции «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989, с. 451.

- 114. Кабанов В.А., Зезин А.В. Водорастворимые нестехиометрические полиэлектролитные комплексы — новый класс синтетических полиэлектролитов. Итоги науки и техники. Органическая химия, т. 5, с. 131, М., 1984.
- 115. Касанкин В.А., Павлова Н.В., Зезин А.В. Флокуляция и стабилизация коллоидного кремнезема линейными полиэлектролитами как результат кооперативной реакции между химически комплиментарными частицами, ДАН СССР, 1985, т. 281.
- 116. Гончар А.В., Ющенко А.С., Курдюмов Г.М. Экологические аспекты предотвращения загрязнения окружающей среды вредными выбросами. Тезисы доклада на вторых чтениях им. Г.И. Невельского, Хабаровск, 1990, с. 64.
- Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1988, с. 205 – 206.
- Кассандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1980, с. 132.
- 119. The influence of La₂O₃ substitution on the structure and properties of Sr hexaferrite / N.K. Dung, D.L. Minh, B.T. Cong, N. Chau, N.X. Phuc // J. Phys. IV France, 1997. № 7. P. C1-313.
- Анциферов В.Н., Гончар А.В., Андреев В.Г. и др. Водорастворимые связующие вещества в технологии порошковых ферритовых материалов. Пермь, 1996, ПТГУ, 189 с.
- 121. В.Г. Костишин, В.Г. Андреев, Д.Н. Читанов, А.В. Тимофеев, А.Ю. Адамцов, А.А. Алексеев. Исследование влияния режимов измельчения порошков гексаферрита стронция в вибрационной мельнице на свойства магнитов на их основе. // Журнал технической физики, 2015. - том 85. - вып. 8. – С.91 – 93.
- 122. Kostishin V.G., Andreev V.G., Chitanov D.N., Timofeev A.V.. Adamtsov A. Yu., Alekseev A. A. Analysis of the effect of crushing of strontium hexaferrite powders in a vibratory mill on the properties of magnets on their basis.// Technical Physics, 2015, V.60, I.8, P. 1194-1197

- 123. Andreev V.G., Kostishyn V.G., Ursulyak N.D., Nalogin A.G., Kudashov A.A. Influence of Modes Shredding of Source Components by Processes to Synthesis and Activity of Powder Sintering Hexaferrite.// Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015.- Vol. 7 No 4, 04070(5pp).
- 124. Kostishyn V.G., Andreev V.G., Ursulyak, N.D., Komlev, A.S., Adamtsov, A.U. Influence of technological factors and chemical composition on the thermal stability and electromagnetic properties of M-type hexaferrites // Journal of Surface Investigation. 2015. - Vol. 9 – No 6. - P. 1324–1329
- 125. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Урсуляк Н.Д., Налогин А.Г., Читанов Д.Н., Тимофеев А.В., Комлев А.С., Адамцов А.Ю. Влияние технологических факторов и химического состава на термостабильность и электромагнитные свойства гексаферритов типа М. // Поверхность. 2015. - № 12. - С.68-73.
- 126. Andreev V.G., Kostishyn V.G., Nalogin A.G., Adamtsov, A.U. Influence of surfactants on the activity powders of barium hexaferrite, prepared by wet grinding.// Journal of Nano- and Electronic Physics. 2016.- V. 8 N. 4, 04070(5pp).
- 127. Daming Chen, Yingli Liu, Yuanxun Li, Wenguo Zhong, Huaiwu Zhang. Low-temperature sintering of M-type barium ferrite with BaCu(B₂O₅) additive // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 449–452.
- 128. Chitanov D.N., Kostishyn V.G., Kozhitov L.V., Adamtsov A.Yu. Obtaining hexagonal ferrites for substrates microstrip microwave devices of mm-range of LTCC-technology // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2016 (в печати).
- 129. Chitanov D.N., Kostishyn V.G., Kozhitov L.V., Ryapolov P.A., Adamtsov A.Yu. LTCC-technology for producing hexaferrites // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2016 (в печати).
- 130. Читанов Д.Н., Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Адамцов А.Ю. Получение гексагональных ферритов для подложек микрополосковых СВЧ-приборов мм-диапазона по LTCC-технологии // Материалы XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 2016 (в печати).

- 131. Читанов Д.Н., Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Ряполов П.А., Адамцов А.Ю. LTCC-технологии получения гексаферритов // Материалы XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 2016 (в печати).
- 132. Min-Han Kim, Jong-Bong Lim, Jae-Chul Kim, Journal of the American Ceramic Society 89 (2006) 3124–3128.
- Huanfu Zhou, Hong Wang, Kecheng Li, Haibo Yang, Zhangming Hui, Xi Yao, Journal of Electronic Materials 38 (2009) 711–716.
- 134. Fang-Chi Hsu, Heli Jantunen, Chi-Shiung Hsi, Hsing-I Hsiang, Min-Yu Yang, Chi-Wei Chang. Multilayer low temperature co-fired M-type barium hexaferrites and $BaO(Nd_{1-x}Bi_x)_2O_3 \cdot 4TiO_2$ dielectric ceramics // Ceramics International 41 (2015) 12401–12406.
- 135. В.Г. Андреев, А.В. Гончар, Л.М. Летюк, С.В. Подгорная, А.А. Стрыгин. Модифицированные процессы гранулирования ферритовых порошков. // Известия Вузов. Черная металлургия, 2006. - вып. 3. - С. 38-40.