



АДАМЦОВ Артем Юрьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ
 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ И $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$
ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ И ПОДЛОЖЕК ПРИБОРОВ СВЧ-
ЭЛЕКТРОНИКИ**

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

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА, 2017

Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» на кафедре Технологии Материалов
Электроники

Научный руководитель: заведующий кафедрой Технологии Материалов
Электроники НИТУ «МИСиС» доктор физико-
математических наук, профессор

Костишин Владимир Григорьевич

Научный консультант: ведущий научный сотрудник кафедры
Технологии Материалов Электроники НИТУ
«МИСиС» доктор технических наук,
профессор **АНДРЕЕВ Валерий Георгиевич**

Официальные оппоненты: **Гынгазов Сергей Анатольевич**, доктор тех-
нических наук, ведущий научный сотрудник,
проблемной научно-исследовательской
лаборатории электроники, диэлектриков и
полупроводников Института неразрушающего
контроля Национального исследовательского
Томского политехнического университета
Меньшова Светлана Борисовна,
кандидат технических наук, ведущий инженер
Кузнецкого завода конденсаторов (г. Кузнецк
Пензенской обл.)

Ведущая организация: ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им.
Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «02» марта 2017 г., в 14:30 часов, на заседании
диссертационного совета Д 212.132.06 в НИТУ «МИСиС»
по адресу: 117936, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект 4.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке в НИТУ «МИСиС» и
на сайте www.misis.ru

Автореферат разослан «18» января 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор



В.В. Ховайло

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 °С. 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 технологии 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 подложек СВЧ-приборов; ;

- 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 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ 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 коэрцитивной 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 $\text{pH} = 5-6$, 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 дополнительным введением карбоната кальция, позволяющий снизить температуры синтеза и последующего спекания на $30-50^{\circ}\text{C}$.

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 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ 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 научно-исследовательской 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость результатов, изложены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ работ, связанных с изучением свойств модифицированных и не модифицированных гексаферритов бария и особенностями их изготовления.

Из рассмотренных литературных источников вытекает актуальность разработки гексаферритов бария с модифицированными составами для постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники.

Особое внимание уделяется работам, посвященным влиянию базового состава и легирующих добавок на формирование структуры и свойств гексаферритов. На основе анализа литературных данных обосновывается актуальность использования новых модифицирующих добавок и поверхностно-активных веществ с целью создания малоэнергоемких технологий производства гексаферритов бария с заданными свойствами и низкой температурой спекания.

Во второй главе приводится описание объекта исследования и методик проведенных экспериментов.

Основными объектами исследований являлись порошки и объемные образцы гексаферритов бария, полученные с использованием различных сырьевых компонентов.

В качестве исходных материалов для гексаферритов М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ использовали BaCO_3 , Fe_2O_3 марки ВЧ (высокой чистоты). Для приготовления гексаферритов с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ с изоморфным замещением оксида железа использовали оксиды алюминия, скандия, галлия.

Магниты из гексаферрита бария получали по керамической технологии, включающей следующие основные технологические операции:

1. Анализ исходных компонентов (Fe_2O_3 и BaCO_3) на содержание основного компонента.
2. Расчет состава шихты и проведение навесок на весах марки ВЛ-1-10.
3. Смешивание компонентов шихты помолот в вибромельницах М-10 и М-200 в течение 2-5 часов до полной дезагрегации частиц. Контроль насыпной массы шихты.
4. Сушка полученной шихты в сушильном шкафу при 90 – 100 °С. Контроль химического состава шихты.
5. Брикетирование шихты на гидравлическом прессе РУЕ-10.

6. Ферритизация шихты в печи «Гранула» в воздушной среде при 900 – 1200 °С в течение 4 – 6 часов. Контроль фазового состава.

7. Мокрый помол ферритизированной шихты в течение 10 – 50 часов в аттиторе модели ЗА-87 «Бекас». Контроль удельной поверхности, насыпной массы. Седиментационный анализ.

8. Мокрое прессование изделий в магнитном поле на гидравлическом прессе 06ФФГ и 291 модели с напряженностью магнитного поля 400 – 700 кА/м. Контроль плотности, геометрии, внешнего вида и текстуры сырьевых заготовок.

9. Сушка и последующее спекание при 1100 – 1300°С в воздушной среде в туннельных печах.

10. Разбраковка изделий по внешнему виду, геометрическим размерам и электромагнитным параметрам.

Модифицированные анизотропные гексаферриты М-типа фазового состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ получали следующим образом. Готовили реакционные смеси, используя следующие порошки: Fe_2O_3 , BaCO_3 . Порошки взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,1$ мг в необходимых пропорциях. После взвешивания компонентов производили их совместный мокрый помол в шаровой мельнице с использованием ПАВ. Проводили синтез ферритовой шихты (ферритизацию) в печи на воздухе при температуре до 1000°С. Максимальный температурный режим выдерживали в течение 5 часов. Затем производили охлаждение до комнатной температуры.

Анизотропные гексаферритовые подложки получали по оксидной технологии, включающей следующие основные технологические операции: синтез ферритовой шихты из исходных компонентов; мокрое измельчение с введением легирующих добавок и поверхностно-активных веществ, последующее мокрое прессование подложек и последующее спекание. Анизотропные гексаферритовые подложки получали также методом литья шликеров со связкой с последующей прокаткой пленок через вальцы для формирования текстуры подложек, выжигание связки, приготовление многослойного пакета и спекание при 900...950 °С..

Оценка дисперсности порошков проводилась методом Козени-Кармана на приборе АДП-4 и путем определения величины их удельной поверхности по изотерме БЭТ на газовом хроматографе ЛХМ-8МД. Термогравиметрические исследования порошков выполняли на дериватографе «Derivatograph-Q-1500» фирмы «МОМ» (Венгрия). С помощью этих исследований определяли механизм образования гексаферрита бария в различных температурных интервалах.

Механическую прочность заготовок и изделий определяли на установке МИП 10-1. Эта установка позволяет проводить статические испытания ферритовых заготовок на сжатие, растяжение и изгиб с относительной ошибкой 4 % при доверительной вероятности 0,97. Для анализа прочности получаемых материалов были проведены испытания на изгиб (ГОСТ 28900–91). Микроструктурный анализ выполнялся на микроскопе МИМ-8М и сканирующем электронном микроскопе STEREOSCAN-150.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3М. Химический состав материалов определялся рентгенофлуоресцентным методом на спектрографе IKF-4 (Япония), а также методами химического анализа.

В третье главе представлены результаты исследования влияния изоморфных и модифицирующих добавок на структуру и свойства гексаферритов бария на эксплуатационные характеристики изделий. Установлено, что изоморфные замещения оксида железа в гексаферритах с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ позволяют увеличить коэрцитивную силу, если радиус катиона металла меньше радиуса Fe^{3+} , и снизить этот параметр, если радиус катиона металла больше радиуса Fe^{3+} .

Установлено, что при использовании добавок Al_2O_3 происходит заметное увеличение коэрцитивной силы ферритов за счет снижения параметров решетки (рисунки 1 и 2). Это можно объяснить меньшим радиусом ионов Al^{3+} (0,057 нм) по сравнению с ионами Fe^{3+} (0,067 нм). Уменьшение параметра решетки может привести к росту косвенного обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и соответствующего возрастания константы кристаллографической анизотропии (K_1).

При этом наиболее существенное возрастание коэрцитивной силы обнаружено при введении Al_2O_3 до 10% масс. (рисунок 3). Использование добавок Sc_2O_3 с большим, чем у катионов Fe^{3+} ионным радиусом катионов металла ($r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,083$ нм) приводит к снижению коэрцитивной силы (рисунок 3). Увеличение параметра решетки может привести к снижению косвенного обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и соответствующего снижения константы кристаллографической анизотропии (K_1).

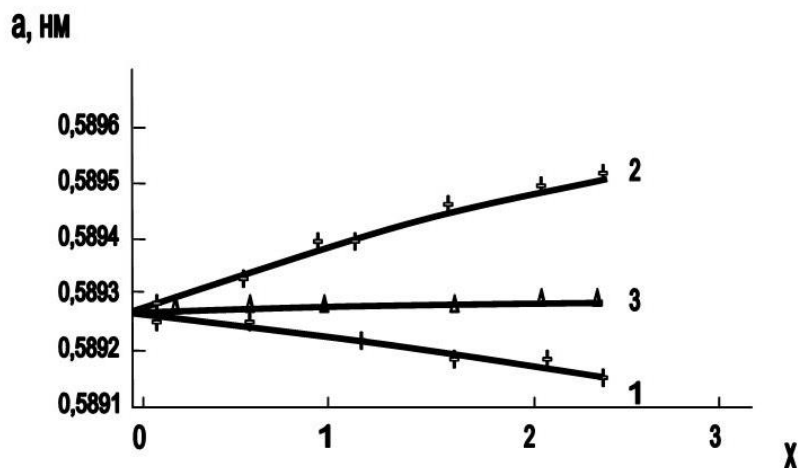


Рисунок 1. Влияние изоморфных замещений оксида железа в гексаферритах с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ (1 - Al_2O_3), (2 - Sc_2O_3), (3 - Ga_2O_3) на параметр кристаллической решетки a

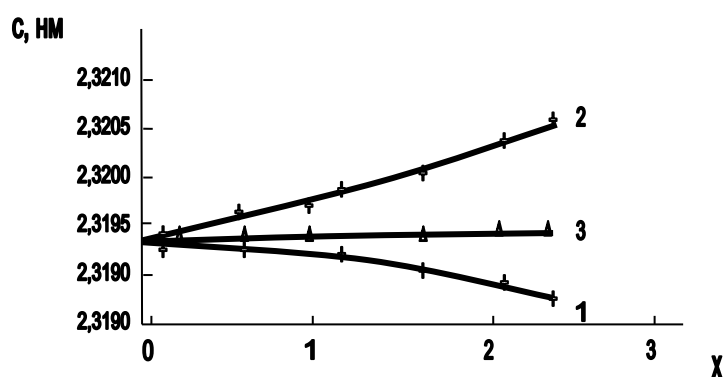


Рисунок 2. Влияние изоморфных замещений оксида железа в гексаферритах с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ (1 - Al_2O_3), (2 - Sc_2O_3), (3 - Ga_2O_3) на параметр кристаллической решетки c

Замещение ионами Ga^{3+} с радиусом (0,062 нм), близким к ионам Fe^{3+} , незначительно влияет на коэрцитивную силу. Следовательно, для повышения коэрцитивной силы в производстве постоянных магнитов целесообразно замещение оксидом алюминия, для снижения коэрцитивной силы для материалов СВЧ-техники целесообразно замещение оксида железа оксидом скандия.

Показано, что увеличение коэрцитивной силы гексаферритов бария при использовании H_3BO_3 , CaCO_3 и SiO_2 обусловлено формированием на межзеренных границах прослоек немагнитной стеклофазы, эффективно тормозящей смещение доменных стенок. С другой стороны, эти добавки при высокотемпературном спекании активируют процессы уплотнения гексаферрита бария при спекании и тормозят рост зерен при рекристаллизации. Все это

способствует получению плотной мелкозернистой структуры, обеспечивающей повышение коэрцитивной силы магнитов.

При использовании силиката кальция CaSiO_3 выявлено более заметное возрастание коэрцитивной силы гексаферритов бария, чем при комбинированном введении CaCO_3 и SiO_2 . Это связано с меньшей растворимостью CaSiO_3 в кристаллической решетке гексаферрита бария по сравнению с растворимостью CaCO_3 и SiO_2 . В результате при дошихтовке 1 % масс. CaSiO_3 образуется более толстая прослойка зернограничной фазы, чем при одновременном легировании 1 % масс. CaCO_3 и 0,5 % масс. SiO_2 .

Установлено, что при спекании бариевых ферритов введение добавок феррита-алюмината стронция 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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$. Этот слой служит барьером для смещения доменных границ. При таком частичном подавлении процесса смещения доменных границ возрастает коэрцитивная сила и энергетическое произведение $(B \cdot H)_{\max}$ ферритовых магнитов. Предложенные в работе добавки позволили разработать технологию производства высокоэнергетических гексаферритов бария с $(B \cdot H)_{\max}$ более 29 кДж/м³ (таблица 1).

В работе показано, что весьма перспективными и технически реализуемыми добавками, обеспечивающими получение гексаферритов с требуемой микроструктурой, являются оксиды трехвалентных редкоземельных элементов, из которых наиболее высокие свойства магнитов обеспечиваются при введении 0,5 – 1,5 % масс. La_2O_3 .

Таблица 1. Средние значения магнитных параметров $H_{\text{св}}$, $H_{\text{сi}}$, $(B \cdot H)_{\max}$ анизотропных образцов феррита бария, спеченных при 1180°C

№	Состав добавок к порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$H_{\text{св}}$, кА/м	$H_{\text{сi}}$, кА/м	$(B \cdot H)_{\max}$, кДж/м ³
1	1 % CaCO_3 + 0,25 % SiO_2 + 0,3 % H_3BO_3	231,7	246,7	28,00
2	1 % CaCO_3 + 0,25 % SiO_2 + 0,3 % H_3BO_3 + 0,45% $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$	250,0	271,7	29,33
3	1 % CaCO_3 + 0,25 % SiO_2 + 0,3 % H_3BO_3 + 0,45% $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$	250,0	266,7	29,33

Это связано с тем, что использование труднорастворимых до определенной температуры дисперсных частиц La_2O_3 обуславливает 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), что обеспечивает увеличение электросопротивления, а также снижение коэрцитивной силы в результате замещения ионов Fe^{3+} более крупными ионами La^{3+} (0,087 нм), что важно для СВЧ-техники (рисунки 4 и 5).

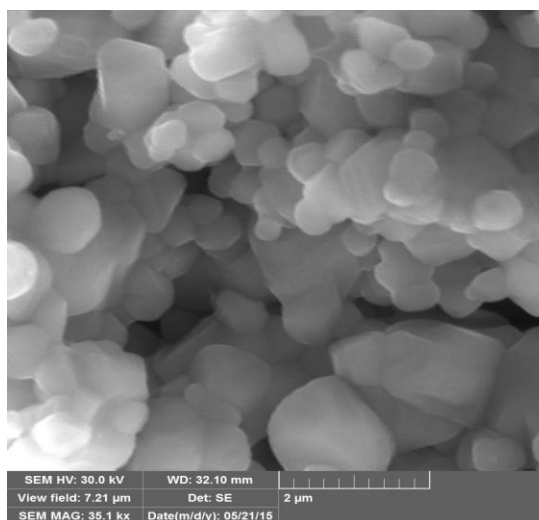


Рисунок 3. Снимок микроструктуры Ва-феррита, легированного 1 % масс. La_2O_3

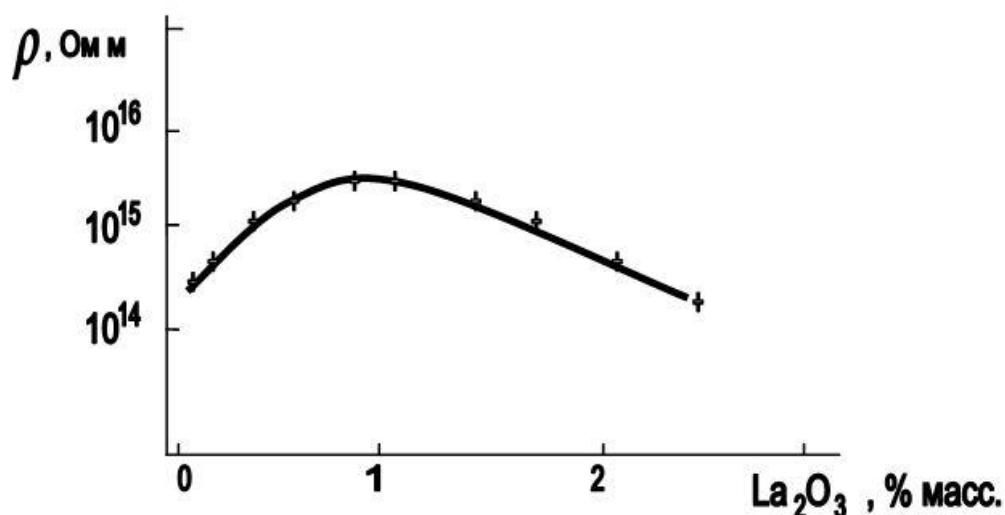


Рисунок 4. Влияние добавок La_2O_3 на удельное электросопротивление Ва-феррита

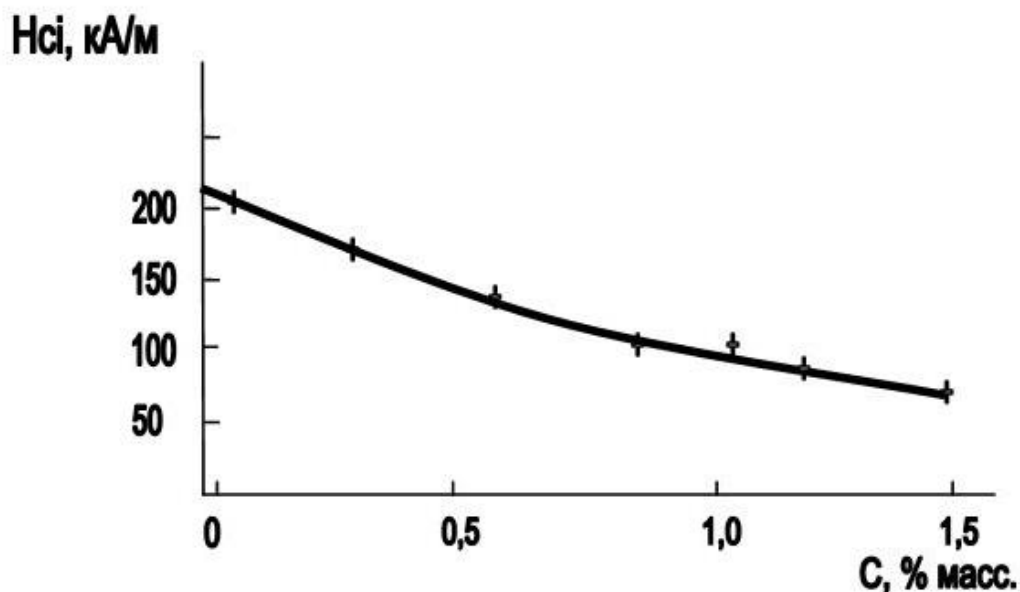


Рисунок 5. Влияние добавок La_2O_3 на коэрцитивную силу по намагниченности Ва-феррита

В четвертой главе предложены новые поверхностно-активные и связующие вещества, улучшающие реологические свойства порошков и суспензий, снижающие температуру спекания.

Данные о влиянии поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры синтеза на удельную намагниченность синтезированных порошков приведены на рисунке 6. Как видно из данных, использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении позволяет заметно снизить температуру обжига шихты, обеспечивающую удельную намагниченность не менее $50 \text{ нТл} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$. Наибольший эффект достигается при совместном введении изопропилового спирта и лимонной кислоты.

Повышение активности можно объяснить тем, что молекулы изопропилового спирта, разлагая частицы карбоната бария на гидроксид бария и углекислый газ, вызывают насыщение водной среды гидроксидом 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.

В работе исследовались закономерности изменения активности синтезированной шихты гексаферритов, получаемой мокрым измельчением. Установлено, что при измельчении растет вязкость суспензии с 7,0 до 8,5...8,8 рН. Формирование щелочной среды объясняется диффузией катионов Me^{2+} с поверхности частиц в водную среду с образованием слабо растворимого гидроксида $\text{Me}(\text{OH})_2$ и последующим формированием цепочек типа $\text{HO}-\text{Me}-\text{O}-\text{O}(\text{MeO})_n-\text{Me}-\text{OH}$, повышающих вязкость суспензий.

Установлено, что измельчение гексаферритов в кислой среде, формируемой введением 0,2...0,5 масс. % полиакриловой кислоты, разрушает полимерные цепочки $\text{Me}(\text{OH})_2$.

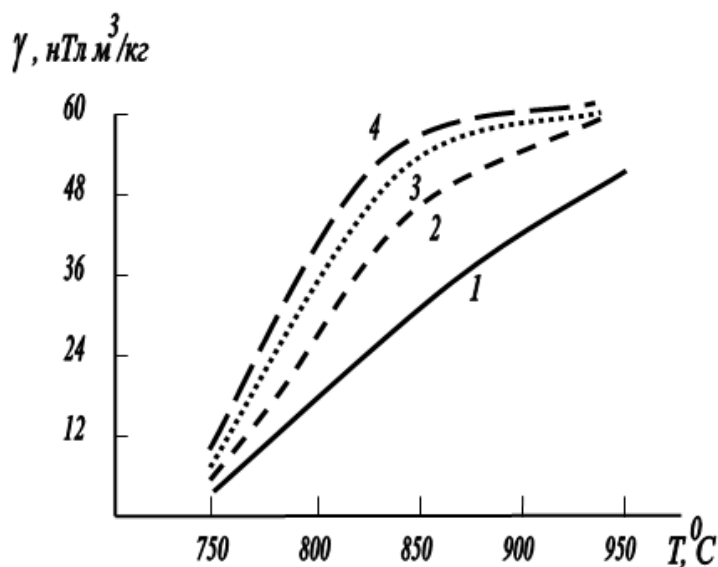


Рисунок 6 – Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры синтеза на удельную намагниченность синтезированных порошков гексаферрита бария: 1 – без ПАВ, 2 – 1,0 % масс. изопропилового спирта, 3 – 0,2 % масс. лимонной кислоты, 4 – 0,2 % масс. лимонной кислоты и 1,0 % масс. изопропилового спирта

В кислой среде повышается растворимость катионов марганца, что приводит к возрастанию активности порошков после мокрого измельчения, поскольку гидроксиды щелочноземельных металлов бария и стронция образуют активные гелеобразные прослойки на поверхности частиц феррита в процессе сушки суспензии.

Проводили исследования связующих свойств органических водорастворимых полиэлектролитов на основе полиакриловой кислоты, лимонной кислоты, аммиака и триэтаноламина. Установлено, что полиэлектролиты снижают вязкость суспензий и пределы текучести гранул. Эффективность полиэлектролитов объясняется формированием двойного электрического слоя ДЭС на поверхности частиц, который обеспечивает снижение межчастичного трения в полуфабрикатах под действием кулоновских сил взаимного отталкивания.

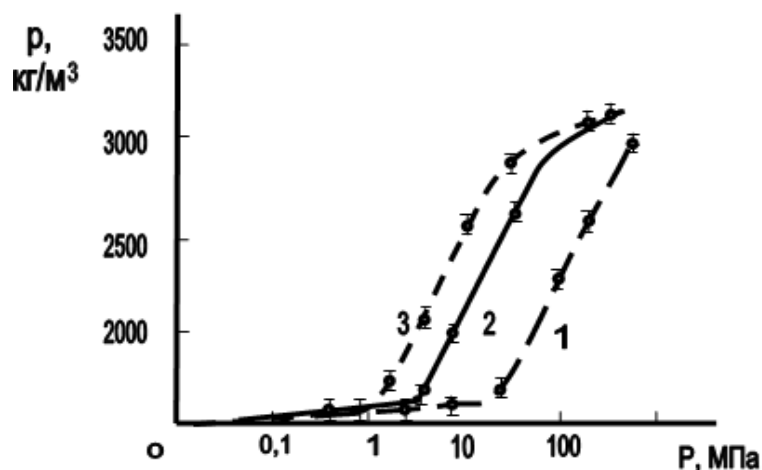


Рисунок 7 – Влияние состава связки на прессуемость гранулированных порошков Ва-феррита: 1 – 1 масс. % ПВС; 2 – 1 масс. % ПВС + 0,5 масс. % цитрата аммония; 3 – 1,5 масс. % полиакрилата триэтаноламмония

Установлено, что связка на основе полиэлектролита позволяет снизить давление прессования и повысить плотность пресс-заготовок (рисунок 7).

Проведенные исследования показали, что при введении в состав суспензии полиакрилата триэтаноламмония содержание твердой фазы смеси исходных тонкодисперсных компонентов в ней можно повысить до 75 масс. % при сохранении высокой текучести. Это обеспечивает значительное снижение энергозатрат при сушке суспензий.

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 $(B \cdot H)_{\max} = 40$ кДж/м³.

В пятой главе исследованы особенности технологии получения гексаферритов бария для приборов СВЧ-электроники и постоянных магнитов.

В работе получены поликристаллические гексагональные ферриты для подложек СВЧ-техники с низкой коэрцитивной силой и высоким удельным электросопротивлением.

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

Определены физические свойства исходного сырья и разработаны варианты технологических схем получения порошков и магнитов из 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 вариантам технологических схем, а также при сравнении сухого и мокрого измельчения порошков показал необходимость более тонкого мокрого измельчения исходного грубодисперсного сырья.

Разработана технологическая схема промышленного производства магнито жестких порошков феррита бария из грубодисперсного сырья, предусматривающая его глубокий помол, включая помол поступающего в помол магнетита. Показана необходимость предварительного помола углекислого бария, который в условиях промышленного производства может быть осуществлен в атриторах «Бекас» перед загрузкой в них исходной шихты. Подтверждено положительное влияние снижения температуры ферритизации шихты.

Технически обоснован выбор оборудования по операциям технологического процесса и разработаны требования к нему.

Разработанные методы оптимизации техпроцесса: совмещение операции процесса синтеза и спекания, использование полиэлектrolитов в качестве ПАВ, измельчение порошков в кислой среде – используются при производстве гексаферритов на АО «НПП «Исток им. Шокина» (г. Фрязино Моск. обл.) и ООО «Кузнецкий завод приборов и ферритов» (г. Кузнецк Пензенской обл.).

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при использовании добавок Al_2O_3 , Ga_2O_3 и Sc_2O_3 происходит изменение коэрцитивной силы ферритов за счет изменения параметров кристаллической решетки и константы кристаллографической анизотропии (K_1). При этом наиболее существенное возрастание коэрцитивной силы 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 $(B \cdot H)_{\max}$. Оптимальный уровень свойств магнитов достигается при введении 0,05 – 0,10 % масс. Al_2O_3 . Использование добавок с большим ионным радиусом катионов металла (Sc^{3+}), приводит к снижению коэрцитивной силы и целесообразно для СВЧ-техники.

2. Установлено, что при спекании бариевых ферритов введение добавок феррита-алюмината стронция 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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$. Этот слой служит барьером для смещения доменных границ. При таком частичном подавлении процесса смещения доменных границ возрастает коэрцитивная сила и энергетическое произведение $(B \cdot H)_{\max}$ 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 La_2O_3 обуславливает торможение границ зерен при спекании ферритов, обеспечивая формирование мелкозернистой структуры и увеличение электросопротивления, а также снижение коэрцитивной силы в результате замещения ионов Fe^{3+} более крупными ионами La^{3+} , что важно для СВЧ-техники.

4. Показано, что увеличение коэрцитивной силы бариевых ферритов при использовании H_3BO_3 , CaCO_3 и SiO_2 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 $\text{pH} = 5-6$, обеспечивает формирование активных гелеобразных прослоек на поверхности частиц, позволяющее активировать последующее спекание гексаферритов.

7. Разработаны способы повышения активности частиц гексаферритов, при мокром измельчении с помощью поверхностно-активных веществ на основе изопропилового спирта, винной и лимонной кислоты, позволяющие снизить температуры синтеза и последующего спекания на $30-50^{\circ}\text{C}$ (заявки на изобретения №№ 2015156766, 2015156767, 2015156769, 2015156770). 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. 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.

2. 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 поликристаллических гексагональных ферритов // Журнал неорганической химии, 2016, т. 60, № 3, с. 294-299.

3. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю., Алексеев А.А. Исследование влияния режимов измельчения порошков гексаферрита стронция в вибрационной мельнице на свойства магнитов на их основе. // Журнал технической физики, 2015, т. 85, вып. 8, с.91-93.

Публикации в других изданиях

4. Kostishyn V.G., Andreev V.G., Ursulyak N.D., Nalogin A.G., Chitanov D.N., Timofeev A.V., Komlev A.S., Adamtsov A.Yu. Influence of technological factors and chemical composition on the thermal stability and electromagnetic properties of M-type hexaferrites // Journal of Surface Investigation, Volume 9, Issue 6, 1 November 2015, Pages 1324-1329.

5. 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.

6. Kostishin V.G., Andreev V.G., Chitanov D.N., Nalogin A.G., Ursulyak N.D., Alekseev A.A., Timofeev A.V. and Adamtsov A.Yu. Effects of Base Composition and Dopants on the Properties of Hexagonal Ferrites // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016, Vol. 61, No. 3, pp. 279-283.

7. 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 Vol. 8, No 3, 03013 (4pp) .

8. 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 Vol. 8, No 3, 03016 (6pp).

9. Andreev V.G., Kostishyn V.G., Nalagin A.G., Adamtsov A.Yu., Ryapolov P.A. Influence of surfactants on the activity powders of barium hexaferrite, prepared by wet grinding // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2016, (в печати).

10. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., 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 // Тезисы докладов Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 26-28 мая 2015, с. 175.

11. Kostishin V.G., Andreev V.G., Ursulyak N.D., Chitanov D.N., Alekseev A.A., Timofeev A.V., Adamtsov A.Yu. Poluchenie i issledovanie magnitnykh svoystv geksaferritov tipa M [Preparation and investigation of the magnetic properties of hexaferrite type M] // Материалы XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Усть – Каменогорск 20 -23 мая 2015, т. 2, с. 179-186.

12. Kostishyn V.G., Andreev V.G., Ursulyak N.D., Chitanov D.N., Podgornaya S.V., Timofeev A.V., Adamtsov A.Yu., Komlev A.S. Ispol'zovanie rentgenostrukturnykh issledovaniy dlya izucheniya vliyaniya izmel'cheniya poroshkov geksaferrita strontsiya na defektnost' kristallicheskoi reshetki i kachestvo strontsievykh magnetov [Using X-ray diffraction to investigation the influence ground powder strontium hexaferrite for defective crystal lattice and quality strontium magnet] // Материалы XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Усть – Каменогорск 20 -23 мая 2015, т. 2, с. 187-191.

13. 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», Курск, 24 – 26 мая 2016, часть 2, с. 181 – 189.

14. 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», Курск, 24 – 26 мая 2016, часть 2, с. 189 – 205.

15. Андреев В.Г., Костишин В.Г., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю., Ряполов П.А. Влияние поверхностно-активных веществ на активность порошков гексаферрита бария, получаемых мокрым измельчением // Материалы XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 24 – 26 мая 2016, часть 1, с. 375 – 382.

16. D. N. Chitanov, V. G. Kostishyn, L. V. Kozhitov, A. Yu. Adamtsov. Applying the LTCC-technology to obtain hexaferrites for base layers of microstrip shf devices // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5/1(83), 2016. – P. 27-31.

17. Читанов Д. Н., Костишин В. Г., Кожитов Л. В., Адамцов А. Ю. Использование LTCC - технологии с целью получения гексагональных ферритов для подложек микрополосковых приборов СВЧ – электроники ММ – диапазона длин волн // Материалы XXIV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (Фундаментальные физические исследования)», Москва, 18 – 19 ноября 2016, с. 425-433.

Заявки на изобретения

18. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю. Заявка на изобретение №2015156766 от 29.12.2015. Способ измельчения смеси карбонатов бария и оксида железа в производстве гексаферрита бария.

19. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю. Заявка на изобретение №2015156767 от 29.12.2015. Способ измельчения смеси карбонатов бария и оксида железа в производстве гексаферрита бария.

20. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю. Заявка на изобретение №2015156769 от 29.12.2015. Способ измельчения смеси карбонатов бария и оксида железа в производстве гексаферрита бария.

21. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Налогин А.Г., Адамцов А.Ю. Заявка на изобретение №2015156770 от 29.12.2015. Способ измельчения смеси карбонатов бария и оксида железа в производстве гексаферрита бария.