

05.3

Механохимическая трансформация фазовых диаграмм оксидных гексагональных ферромагнетиков

© *Е.П. Найден, В.И. Итин, О.Г. Терехова*

Сибирский физико-технический институт
при Томском государственном университете
E-mail: naiden@elefot.tsu.ru

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН
E-mail: maks@fisman.tomsk.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2003 г.

Обнаружено, что механическая активация и тонкое измельчение оксидных гексагональных ферромагнетиков до наноразмерного состояния приводит при последующем спекании к существенному изменению диаграммы фазового состояния, температуры синтеза, а также магнитных свойств по сравнению с таковыми для этих материалов, полученных по традиционной керамической технологии. Конечный продукт синтеза возникает не за счет образования низкотемпературных фаз и их распада с повышением температуры, а путем последовательного объединения наноразмерных структурообразующих блоков, возникающих в результате измельчения и механической активации (химическая сборка).

Известно, что при уменьшении размера элементов структуры до величин порядка десятков нанометров твердое тело переходит в особое состояние — нанокристаллическое, отличное от макроскопического состояния по структуре и свойствам. Геометрический размер элементов структуры в таком состоянии соизмерим с фундаментальными характеристиками вещества или характерными параметрами физических процессов (размером электрического или магнитного домена, длиной свободного пробега электрона), в результате проявляются квантово-механические эффекты, приводящие к существенному изменению атомной структуры и физических свойств вещества.

Одним из эффективных методов формирования наноструктуры является тонкое измельчение и механическая активация твердого тела в высокоэнергетичных механоактиваторах — планетарных шаровых

Химический состав	Структурный тип	Кристаллографическое строение	C, nm
BaO · 6Fe ₂ O ₃	M	RSR'S'	2.32
BaO · 2MeO · 8Fe ₂ O ₃	W (MS)	RSSR'S'S'	3.28
2BaO · 2MeO · 6Fe ₂ O ₃	Y	TST'S'T''S''	4.35
3BaO · 2MeO · 12Fe ₂ O ₃	Z (MY)	RSTSR'S'T'S'	5.23
2BaO · 2MeO · 14Fe ₂ O ₃	X (MMS)	RSR'S'S'RSR'S'S'RSR'S'S'	8.43
4BaO · 2MeO · 18Fe ₂ O ₃	U (MMY)	(RSR'S'T'S')	11.43

мельницах. При такой обработке можно предельно измельчить кристаллическое вещество и получить субструктурные блоки в наноразмерном состоянии.

Можно полагать, что изменение внешних условий позволит построить из этих блоков структуры различного типа путем своеобразной „химической сборки“, без преодоления высоких потенциальных барьеров (связанных с разрывом прочных межатомных связей), необходимых для образования зародыша новой фазы [1]. Синтез путем „химической сборки“ должен особенно четко проявляться при получении политипных материалов, отличающихся лишь вариациями чередования структурообразующих блоков. Этому условию соответствуют оксидные гексагональные ферромагнетики (гексаферриты), тип структуры и кристаллографическое строение которых представлены в таблице.

Целью настоящей работы является исследование влияния тонкого измельчения и механической активации на характер диаграмм фазового состояния гексаферритов: I — BaCo_{0.7}Zn_{1.3}Fe₁₆O₂₇ (CoZn–W) и II — Ba₄Co₂Fe₃₆O₆₀ (Co₂–U), которые могут быть использованы в качестве поглотителей электромагнитного излучения.

Эти соединения принадлежат к классу систем, состав которых определяется тройной диаграммой состояния MeO–BaO–Fe₂O₃. В этой системе образуется ряд политипных тройных оксидов, кристаллическая структура которых представляет собой различные комбинации трех структурообразующих блоков: шпинельного блока S, состоящего из двух слоев анионов, а также двух гексагональных блоков R и T, состоящих из трех и четырех слоев гексагональных плотноупакованных анионов, часть из которых замещена крупным двухвалентным катионом Ba (см. таблицу).

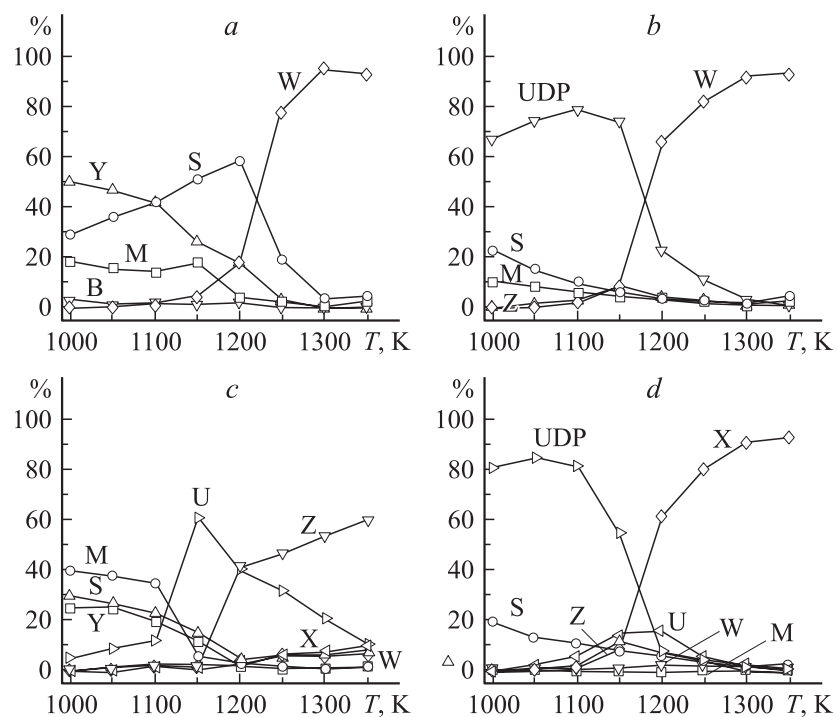
Специфической особенностью данного класса ферромагнитных материалов является наличие совершенной спайности по базистным плоскостям кристаллитов, в результате чего отдельные частицы порошкового материала имеют форму плоских гексагональных призм с линейными размерами, значительно превышающими толщину частицы. В результате после тонкого измельчения и механической активации резко возрастает роль структурно-неоднородной поверхности и поверхностного слоя по сравнению с внутренним объемом образца, что должно привести к кардинальному изменению основных магнитных свойств, в первую очередь эффективной магнитной анизотропии.

Фазовый состав синтезированных оксидных ферромагнетиков определяли методом рентгеноструктурного анализа (FeK_{α} -излучение). Магнитные свойства исследовали с помощью автоматизированного комплекса для измерения характеристик материалов в импульсных магнитных полях (напряженность поля варьируется в пределах 0.01–10 Т, рабочий интервал температур 80–600°С [2]).

В исходном состоянии после предварительного спекания при 1100°С в течение 6 h феррит I состоит из смеси фаз W, M и примерно 20 vol.% совместно шпинельной фазы (S) и ортоферрита бария $BaFe_3O_4$, а феррит II — из смеси фаз Y (25 vol.%), M (40 vol.%), S (30 vol.%), а также зародышей фазы U (< 5 vol.%).

Тонкое измельчение и механическую активацию предварительно спеченных гексаферритов выбранных составов проводили в шаровой планетарной мельнице при соотношении массы шаров к массе порошка, равном 20:1, и продолжительности обработки 20 min.

Результатом тонкого измельчения и механической активации образцов ферритов, прошедших стадию предварительного спекания, является образование наноразмерной фазы, состоящей из кластеров с характерным размером примерно 0.85 и 0.55 nm. На рисунке сопоставлены диаграммы фазового состава гексаферритов структуры W и U, синтезированных по традиционной керамической технологии и подвергнутых тонкому измельчению и механической активации после предварительного спекания. В отличие от стандартной керамической технологии (спекание компонентов при температуре 1320°С после смешения в вибромельнице в течение 1 h; см. рисунок, *a*) W-фаза в феррите I образуется в основном из наноразмерного состояния (фаза UDP) (см. рисунок, *b*). При этом оптимальные температуры синтеза снижаются по сравнению с традиционной керамической технологией на 100–120°С.



Температурные зависимости фазового состава гексаферритов: *a, b* — $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{CoZn}-\text{W})$, *c, d* — $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}(\text{Co}_2-\text{U})$; *a, c* — керамическая технология, *b, d* — тонкое измельчение и механическая активация.

При традиционной технологии получения феррита II фаза со структурой типа U (см. рисунок, *c*) стабильна в очень узком температурном интервале ($1150 \pm 15^\circ\text{C}$), при дальнейшем увеличении температур происходит ее распад в основном на фазы Z и X. После механической активации и перевода феррита в наноразмерное состояние путем тонкого измельчения основной фазой, образующейся при тех же условиях, является высокотемпературная фаза типа X (см. рисунок, *d*), не содержащая гексагональных Т-блоков. Таким образом, предельное измельчение и механическая активация позволяют регулировать фазообразование в феррите и заметно снижают температуру спекания.

Следует отметить, что фазы со структурой W для феррита I и U — для феррита II, полученные традиционным способом, обычно возникают путем образования низкотемпературных фаз и их последующего распада при повышении температуры (см. рисунок, *a, c*) [3]. Перевод ферритов в дисперсную систему наноразмерных частиц в соответствии с идеей, высказанной академиком В.А. Кабановым [4], позволяет „каждой частице принимать участие в тепловом движении и обеспечивает возможность самосборки наночастиц в надструктуры путем нахождения, в конечном счете, термодинамических оптимумов“.

Механическая активация и тонкое измельчение существенно влияют на магнитные характеристики. В частности, несколько снижается величина намагниченности насыщения, размывается область спин-ориентационных фазовых превращений, уменьшается величина поля магнитной анизотропии в легкоосном состоянии [5].

Таким образом, впервые обнаружено, что тонкое измельчение и механическая активация оксидных гексагональных ферромагнетиков до наноразмерного состояния приводит при последующем нагреве к существенным изменениям диаграмм фазового состояния, температуры синтеза и магнитных свойств. Это открывает новые перспективы при создании новых радиопоглощающих материалов с заданными магнитными свойствами.

Список литературы

- [1] Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л. Наука, 1976. 142 с.
- [2] Креслин В.Ю., Найден Е.П. // ПТЭ. 2002. № 1. С. 63–66.
- [3] Найден Е.П. Структура и магнитные свойства оксидных гексагональных ферримангнетиков: Дис... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1991.
- [4] Наука „уходит“ в наномир // Вестник РАН. 2002. № 10. С. 907.
- [5] Найден Е.П., Итин В.И., Терехова О.Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 205–211.