

## Влияние поверхностно-активных веществ на процессы мокрого измельчения порошков гексаферрита бария и микроструктуру спеченных магнитов на их основе

© В.Г. Андреев,<sup>1,2</sup> В.Г. Костишин,<sup>1</sup> А.Г. Налогин,<sup>3</sup> А.Ю. Адамцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

<sup>2</sup> Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий, 442530 Кузнецк, Пензенская обл., Россия

<sup>3</sup> АО «НПП „Исток“ им. Шокина», 141190 Фрязино, Московская обл., Россия  
e-mail: ilem58@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 октября 2016 г.)

Исследовано влияние лимонной кислоты и изопропилового спирта на процессы мокрого измельчения смеси исходных ферритобразующих компонентов и синтезированной ферритовой шихты. Установлено, что введение добавок при мокром измельчении позволяет заметно снизить температуры синтеза феррита и спекания сырых заготовок, повысить уровень магнитных свойств постоянных магнитов из бариевых ферритов путем формирования плотной мелкозернистой структуры. Увеличение активности порошков объясняется формированием активных гелеобразных прослоек на поверхности частиц в процессе мокрого измельчения.

DOI: 10.21883/JTF.2017.06.44515.2058

### Введение

Гексаферриты бария, получаемые по керамической технологии [1–3], нашли широкое применение в качестве магнитотвердых материалов благодаря сочетанию высокой коэрцитивной силы и относительно невысокой стоимости. Одним из способов повышения коэрцитивной силы и магнитной энергии является достижение плотной мелкозернистой микроструктуры [4–6]. Для формирования плотной мелкозернистой структуры требуется снижение температур синтеза и спекания при обеспечении высокой активности порошков к спеканию.

Известно [5], 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 гидроксида бария на поверхности частиц [7,8].

В настоящей работе проводились исследования влияния поверхностно-активных веществ на процессы мокрого измельчения с целью повышения активности получаемых порошков. Поскольку растворимость соединений бария возрастает в кислой среде, в качестве поверхностно-активных веществ использовались лимонная кислота и изопропиловый спирт, формирующие слабокислую среду в водной среде.

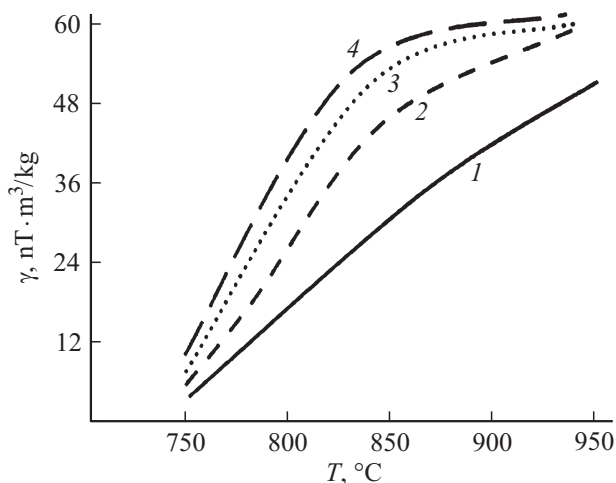
### Методика эксперимента

Проводили мокрое измельчение в вибромельнице М-10 смеси карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  ГОСТ 2149-75 марки „ч“ и оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ТУ 14-106-340-89 марки „ч“, лимонной кислоты (ГОСТ 908-2004), изопропилового спирта (ТУ 6-09-402-87) в течение 2 h. Влажность получаемой суспензии составляла 40 wt.%. Для сравнения проводили мокрое измельчение смеси карбоната бария и оксида железа без добавок.

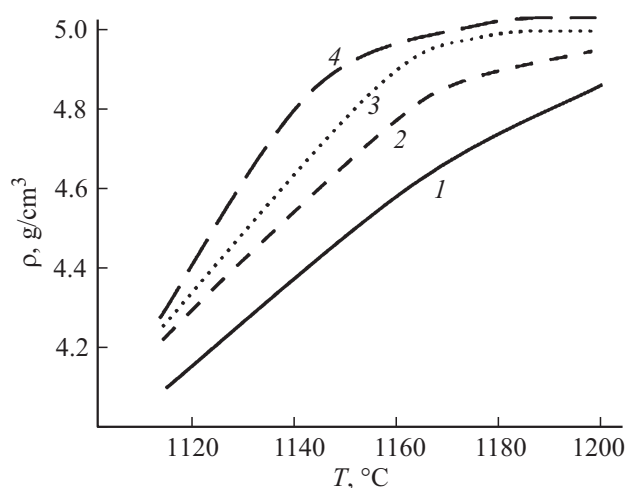
После сушки приготовленные смеси прокаливали в печи ТК-4000 при температуре 800–1000°C с целью синтеза шихты гексаферрита. Время нахождения шихты в зоне с максимальной температурой в печи составило 3 h. Синтезированную шихту во всех опытных партиях измельчали мокрым способом в аттриторе „Арапат“ в течение 2 h с добавлением воды в количестве 40 wt.%. В качестве поверхностно-активных веществ при мокром измельчении синтезированной шихты также использовали лимонную кислоту и изопропиловый спирт. Из суспензии после мокрого измельчения прессовали заготовки в виде пластин  $20 \times 40 \times 5$  mm в магнитном поле с напряженностью 700 kA/m на прессе 06ФФГ. После сушки заготовки спекали в туннельной печи „Ель“ в интервале температур от 800 до 1200°C. Степень ферритизации синтезированных ферритовых порошков оценивали измерением удельной намагниченности  $\sigma_s$  на установке БУ-3. Измерения остаточной магнитной индукции ( $B_r$ ), коэрцитивной силы по индукции ( $H_{cb}$ ), коэрцитивной силы по намагниченности ( $H_{cm}$ ), произведения ( $BH$ )<sub>max</sub> проводили на гистерезисографе ЭМ8-6.

## Результаты и обсуждение

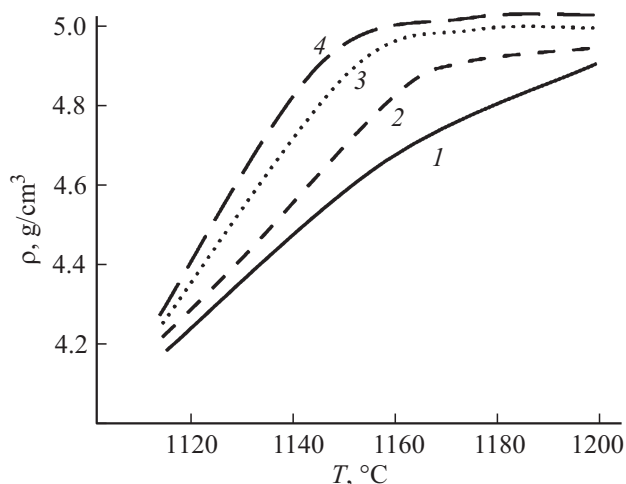
Данные о влиянии поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры синтеза на удельную намагниченность синтезированных порошков приведены на рис. 1. Результаты получены усреднением десяти замеров. Как видно из данных, использование поверхностно-активных веществ при мокром измельче-



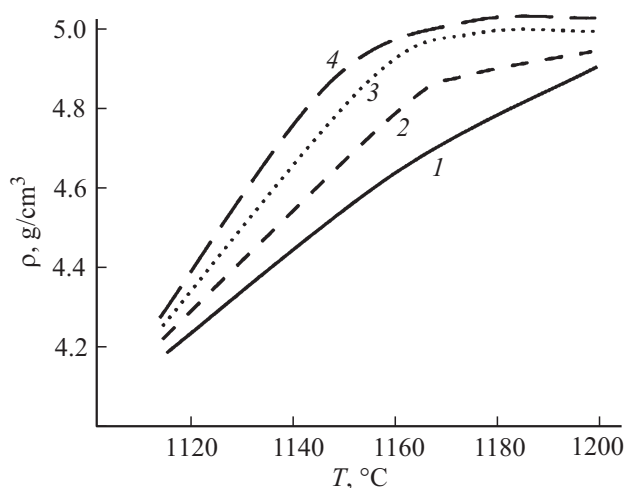
**Рис. 1.** Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры синтеза на удельную намагниченность синтезированных порошков гексаферрита бария: 1 — без ПАВ, 2 — 1.0 wt.% изопропилового спирта, 3 — 0.2 wt.% лимонной кислоты, 4 — 0.2 wt.% лимонной кислоты и 1.0 wt.% изопропилового спирта.



**Рис. 2.** 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 wt.% изопропилового спирта, 3 — 0.2 wt.% лимонной кислоты, 4 — 0.2 wt.% лимонной кислоты и 1.0 wt.% изопропилового спирта.



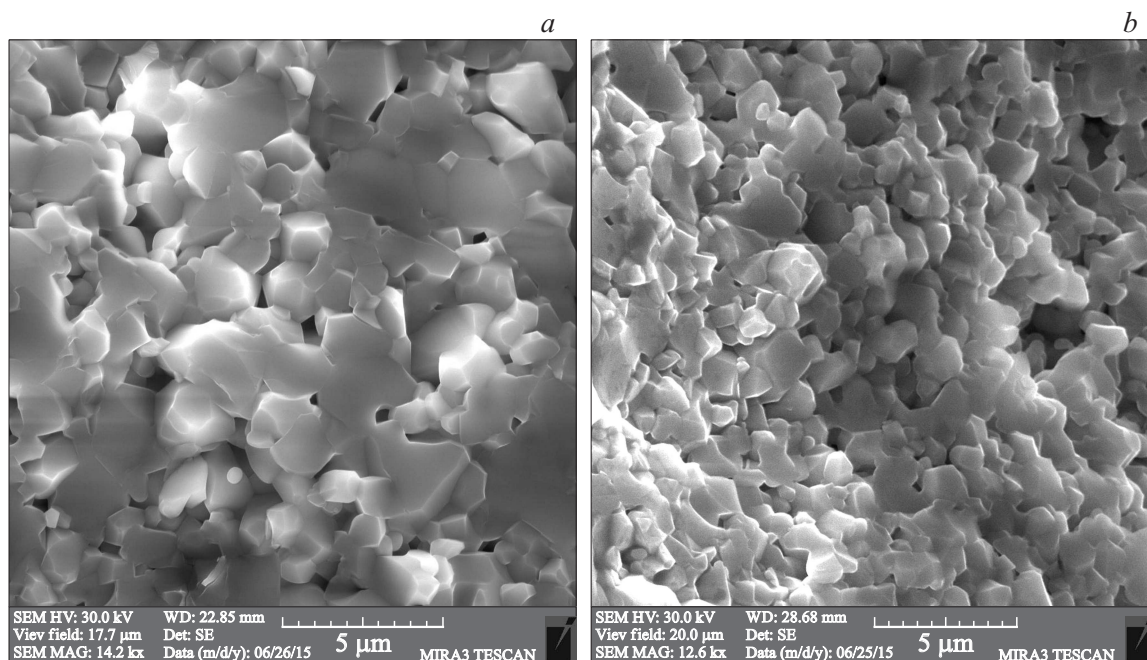
**Рис. 3.** Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и температуры спекания на плотность спеченных заготовок гексаферрита бария (измельчение синтезированной шихты с 0.2 wt.% лимонной кислоты): 1 — без ПАВ, 2 — 1.0 wt.% изопропилового спирта, 3 — 0.2 wt.% лимонной кислоты, 4 — 0.2 wt.% лимонной кислоты и 1.0 wt.% изопропилового спирта.



**Рис. 4.** 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 wt.% изопропилового спирта): 1 — без ПАВ, 2 — 1.0 wt.% изопропилового спирта, 3 — 0.2 wt.% лимонной кислоты, 4 — 0.2 wt.% лимонной кислоты и 1.0 wt.% изопропилового спирта.

нии позволяет заметно снизить температуру синтеза шихты, обеспечивающую удельную намагниченность не менее  $50 \text{ nT} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$ . 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



**Рис. 5.** Влияние поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов на микроструктуру спеченных изделий гексаферрита бария: *a* — без ПАВ ( $T_{\text{сп}}$  — 1210°C), *b* — 0.2 wt.% лимонной кислоты и 1.0 wt.% изопропилового спирта ( $T_{\text{сп}}$  — 1130°C).

**Таблица 1.** 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)

Состав ПАВ при мокром измельчении, wt.%	$T$ синтеза, °C	$T$ спекания, °C	$H_{ci}$ , kA/m	$B_r$ , Тл
Без ПАВ	950	1220	231	0.37
Лимонная кислота – 0.1	910	1180	257	0.38
Лимонная кислота – 0.2	850	1160	271	0.39
Изопропиловый спирт – 0.5	920	1190	248	0.40
Изопропиловый спирт – 1.0	900	1170	257	0.40
Лимонная кислота – 0.2 Изопропиловый спирт – 1.0	840	1150	284	0.41

газ, вызывают насыщение водной среды гидроксидом 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. Снижение температуры синтеза с 950 до 840°C позволяет получить более активные к спеканию тонкодисперсные порошки гексаферрита, позволяющее снизить температуру спекания сырых прессованных заготовок гексаферрита.

На рис. 2–4 приведены данные по влиянию поверхностно-активных веществ, используемых при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих оксидов на плотность спеченных заготовок. Причем данные на рис. 2 соответствуют мокрому измельчению синтезированной шихты, полученной синтезом смеси исходных компонентов при температуре 950°C после исходного мокрого измельчения без поверхностно-активных веществ, а данные на рис. 3 и 4 соответствуют введению 0.2 wt.% лимонной кислоты и 1.0 wt.% изопропилового спирта при мокром измельчении смеси исходных компонентов и последующего синтеза при 850 и 900°C соответственно.

**Таблица 2.** 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 wt.% лимонной кислоты)

Состав ПАВ при мокром измельчении, wt.%	$T$ спекания, °C	$H_{ci}$ , kA/m	$B_r$ , Тл
Без ПАВ	1190	230	0.37
Лимонная кислота – 0.1	1160	256	0.38
Лимонная кислота – 0.2	1150	269	0.39
Изопропиловый спирт – 0.5	1170	249	0.40
Изопропиловый спирт – 1.0	1160	259	0.40
Лимонная кислота – 0.2 Изопропиловый спирт – 1.0	1150	288	0.41

**Таблица 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 с 1.0 wt.% изопропилового спирта)

Состав ПАВ при мокром измельчении, wt.%	$T$ спекания, °С	$H_{ci}$ , kA/m	$B_r$ , Тл
Без ПАВ	1210	233	0.37
Лимонная кислота – 0.1	1160	259	0.38
Лимонная кислота – 0.2	1140	271	0.39
Изопропиловый спирт – 0.5	1170	255	0.40
Изопропиловый спирт – 1.0	11750	262	0.40
Лимонная кислота – 0.2	1130	291	0.41
Изопропиловый спирт – 1.0			

Из данных, приведенных на рис. 2–4, видно, что использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и последующем мокром измельчении синтезированной шихты позволяет повысить плотность спеченных изделий и снизить температуру спекания заготовок.

В табл. 1–3 приведены данные о влиянии поверхностно-активных 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 ферритобразующих компонентов и мокром измельчении синтезированной шихты позволяет снизить оптимальные температуры синтеза и спекания, повысить уровень электромагнитных свойств бариевых ферритов.

Как видно из снимков микроструктуры (рис. 5), снижение температуры спекания при использовании ПАВ, обеспечивает формирование более мелкозернистой структуры, обеспечивающей повышение уровня коэрцитивной силы и магнитной энергии постоянных магнитов из бариевых ферритов.

## Заключение

В результате экспериментальных исследований показано, что использование поверхностно-активных веществ при мокром измельчении смеси исходных ферритобразующих компонентов и ферритизованной шихты позволяет снизить оптимальные температуры синтеза и спекания, формировать мелкозернистую структуру и повысить уровень электромагнитных свойств бариевых ферритов. Максимальное повышение активности смеси исходных ферритобразующих компонентов при совместном введении лимонной кислоты и изопропилового спирта можно объяснить тем, что молекулы изопропило-

вого спирта, разлагая частицы карбоната бария на гидроксид бария и углекислый газ, вызывают насыщение водной среды гидроксидом 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.

Работа выполнена в НИТУ „МИСиС“ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.575.21.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEFI57514X0030).

## Список литературы

- [1] Kaneva I.I., Andreev V.G., Podgornya S.V., Tikhonov A.N. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Mater. Elektron. Tekn.* 2010. N 2. P. 43–47.
- [2] Kostishyn V.G., Korovushkin V.V., Chitanov D.N., Korolev Yu.M. // *J. Nano- and Electronic Physics.* 2015. Vol. 7. N 4. P. 04057.
- [3] Smit J., Wijn H.P.J. *Ferrites.* N.Y.: Wiley John, 1959. P. 290.
- [4] Анциферов В.Н., Леток Л.М., Андреев В.Г. и др. // *Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Материаловедение поликристаллических ферритов.* Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С. 394.
- [5] Леток Л.М., Журавлев Г.И. // *Химия и технология ферритов.* Л.: Химия, 1983. С. 256.
- [6] Guolong Tan, Xiuna Chen // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. Vol. 327. P. 87–90.
- [7] Костишин В.Г., Андреев В.Г., Урсуляк Н.Д. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2015. № 12. С. 68–73.
- [8] Труханов А.В., Труханов С.В., Турченко В.А., Олейник В.В., Яковенко Е.С., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Лаунец В.Л., Казакевич И.С., Джабаров С.Г. // *ФТТ.* 2007. Т. 59. Вып. 9. С. 1733–1728.