

05

## Магнитные свойства прессованных нанопорошков гексаферрита бария

© А.В. Тимофеев, В.Г. Костишин, Д.Б. Макеев, Д.Н. Читанов

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
119049 Москва, Россия  
e-mail: andtim2011@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 декабря 2018 г.  
В окончательной редакции 28 декабря 2018 г.  
Принято к публикации 29 апреля 2019 г.

Методами магнитно-силовой микроскопии и магнитометрии исследованы магнитные характеристики прессованных наноразмерных порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Порошки были получены методом химического соосаждения. Обнаружена магнитная анизотропия типа „легкая плоскость“, образованная после операции прессования. Обсуждена природа появления анизотропии.

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, нанопорошки, прессование, химическое соосаждение.

DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48173.450-18

### Введение

Феррит бария с гексагональной молекулярной структурой типа  $\text{M BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  — широко известный на сегодняшний день высокопроизводительный постоянный магнитный материал, занимающий большую долю на рынке твердых магнитных материалов. Его главными характеристиками особенностями являются: довольно большая магнитокристаллическая анизотропия, высокая температура Кюри, относительно большая намагниченность, а также превосходная химическая и антикоррозионная стойкость [1,2].

Чтобы в полной мере проявлять свои исключительные свойства, частицы феррита бария должны быть монодоменными с хорошей химической однородностью и с небольшим разбросом по размерам. Особенный интерес к этим наноразмерным частицам заключается в возможности влиять на их физические свойства путем манипулирования размером, составом, расстоянием между частицами. Недавние исследования показали, что технологии обработки существенно влияют на физические свойства наночастиц [3]. Поскольку размер кристаллитов, размер частиц и межчастичное расстояние оказывают наибольшее влияние на магнитные свойства, идеальный метод синтеза должен обеспечивать контролируемость этих параметров [4–7]. Известно множество способов получения как порошков гексаферритов, так и готовых изделий в виде брикетов различных форм.

Цель настоящей работы — оценить влияние прессования наноразмерных порошков гексаферрита бария типа  $\text{M}$ , имеющих анизотропную форму, на свойства прессовок.

### 1. Экспериментальная часть

#### 1.1. Подготовка образцов

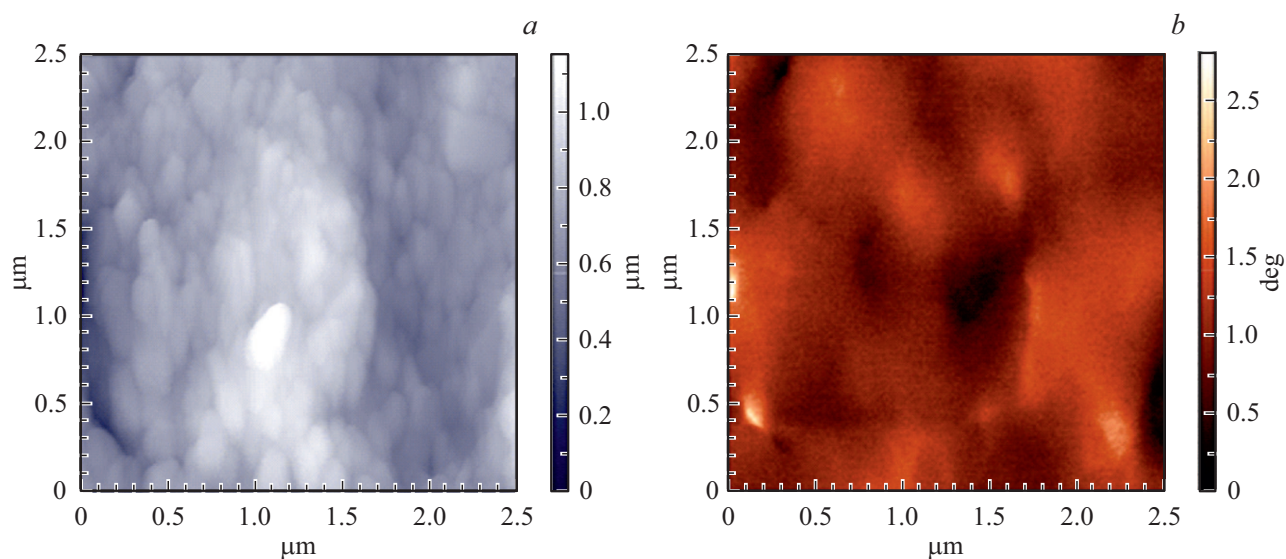
Синтез порошка гексаферрита бария типа  $\text{M}$  проводили методом химического соосаждения. Используемая

технология синтеза детально описана в работе [8]. Наночастицы имели характерную анизотропную форму с диапазоном размеров от 70 до 240 нм. Далее навески порошка весом 0.2 г были помещены в пресс-форму. Затем с помощью гидравлического пресса были сформированы таблетки диаметром 7 мм и толщиной 2 мм. Усилие сжатия составляло 300 кгf/cm<sup>2</sup>. Целостность образцов нарушена не была.

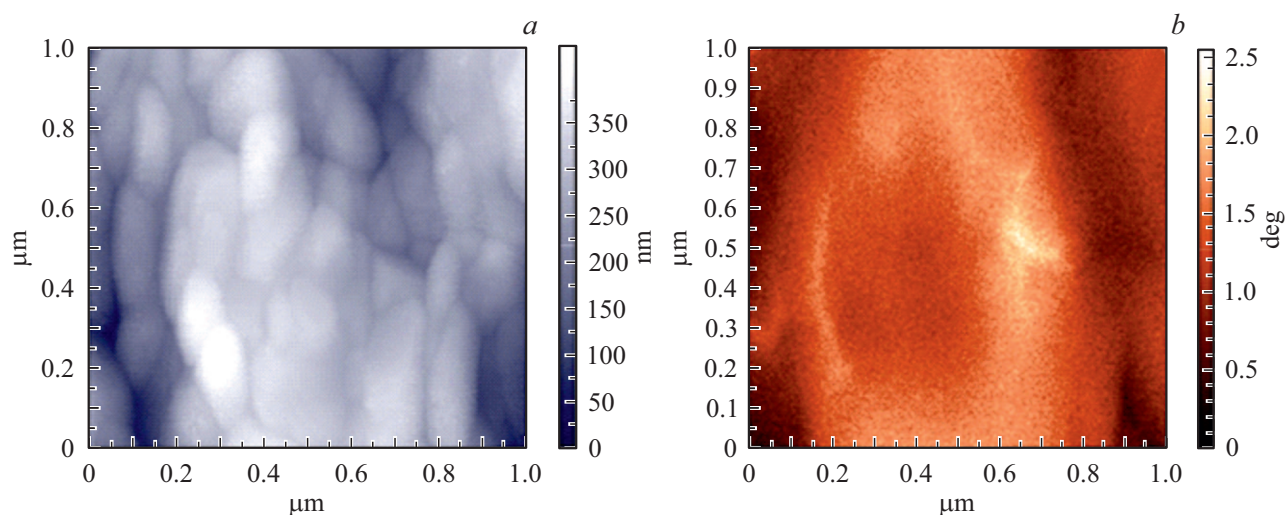
После прессования образцы были уложены в специальные керамические кюветы. Кюветы, в свою очередь, были помещены в высокотемпературную муфельную печь для последующего спекания в течение 2 h при 1100°C. После спекания половину образцов вынимали из рабочей зоны (закаленные образцы), а оставшиеся образцы остывали в камере печи вместе с печкой в течение 6 h (выдержанные образцы). Сделано это было для того, чтобы выяснить, как именно резкое охлаждение (закалка) повлияет на физические и магнитные характеристики образцов.

#### 1.2. Методика экспериментальных исследований

Спрессованные образцы были исследованы при помощи сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) NT-MDT ИНТЕГРА Прима с целью выявления топографических особенностей поверхности и дальнедействующих приповерхностных магнитных сил. Данный СЗМ позволяет проводить исследования как в воздушной среде, так и в вакууме. Измерения проводятся при помощи специального кантилевера MFM01 с резонансной частотой 53 kHz, покрытого тонкой магнитной пленкой  $\text{CoCr}$ . Зонд перемещался вдоль исследуемой поверхности в бесконтактном или полуконтактном режиме. На кантилевер падает лазерный луч, который, отражаясь от него, попадает на фотодетектор. Магнитный кантилевер, взаимодействуя с поверхностью, меняет свое положение



**Рис. 1.** Характерная топография поверхности спрессованного образца (с температурной выдержкой) размерами  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$  (a) и распределение градиента поверхностных магнитных сил при  $D_z = 750 \text{ nm}$  (b).



**Рис. 2.** Характерная топография поверхности спрессованного образца (закаленного) размерами  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (a) и распределение градиента поверхностных магнитных сил при  $D_z = 500 \text{ nm}$  (b).

Основные магнитные характеристики полученных гексагональных ферритовых образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Полученные образцы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Намагниченность насыщения $M_s$ , emu/g	Остаточная намагниченность $M_r$ , emu/g	Коэрцитивная сила по намагниченности $H_c$ , Oe
Нанопорошок	29.23	18.1	3490
Спрессованный, без температурной выдержки (закаленный)	37.46	24.12	3838
Спрессованный, выдержанный в печи	60.71	39.2	3885

и отклоняет луч. Программное обеспечение Nova Pх, обрабатывая получаемый фотодетектором сигнал, преобразует его в изображение. В двухпроходной методике зонд сначала регистрирует сигнал поверхности образца, а затем поднимается на некоторое расстояние  $D_z$  над поверхностью, выдерживая его в постоянном режиме, и реагирует только на магнитные силы.

Магнитные параметры объектов исследования изучались на модернизированном вибрационном магнитометре VM-07 при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Принцип работы устройства базируется на измерении магнитного момента образца, который колеблется в однородном магнитном поле. Модернизация вибромагнитометра заключалась в том, что двухкоординатный самописец был заменен на электронный регистратор сигналов и селективный усилитель, соединенные с персональным компьютером для автоматизации процесса измерения.

## 2. Результаты и обсуждение

Результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии поверхностей спрессованных нанопорошков представлены на рис. 1, а, 2, а. Видно, что зерна на поверхностях обоих образцов вытянуты вдоль плоскости таблетки и имеют характерную ориентацию, перпендикулярную оси прессования. Таким образом, достигается равновесное положение. Размеры микрочастиц и морфология обусловлены разными способами охлаждения после спекания. Так, большими геометрическими размерами обладают зерна образцов, которые остывали вместе с печью: по длине 135–340 nm против 110–290 nm и по ширине 65–190 nm против 60–130 nm соответственно. Также им присуща более сильная анизотропия кристаллитов.

На рис. 1, б–2, б представлены изображения, полученные методом магнитно-силовой микроскопии. Хотя регистрация сигнала воздействия приповерхностных магнитных сил на намагниченный кантилевер проводилась при разных расстояниях  $D_z$  и при разных масштабах, более сильные отклонения зонда, учитывая опять же расстояние  $D_z$ , наблюдаются для спрессованных образцов с температурной выдержкой. Усиление взаимодействия кантилевера с комплексом поверхностных магнитных сил происходит, когда кантилевер сканирует низменности между микрочастицами — такие области на снимках являются светлыми. Когда кантилевер находится только над зерном в топографической высоте, отсутствует вклад межзеренных магнитных взаимодействий — такие области показаны темным. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что вектора намагниченности лежат в плоскости спеченных таблеток.

Для подтверждения этого заключения петли магнитного гистерезиса образцов регистрировались в двух геометриях: в магнитном поле, перпендикулярном ( $\perp$ ) и параллельном ( $\parallel$ ) плоскости таблетки.

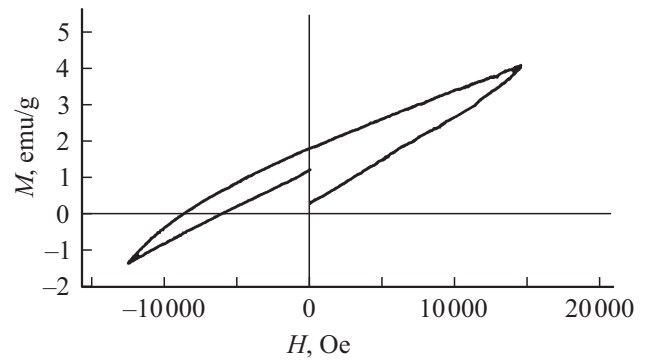


Рис. 3. Петля гистерезиса образца в поперечном магнитном поле ( $\mathbf{H} \perp$  плоскости таблетки).

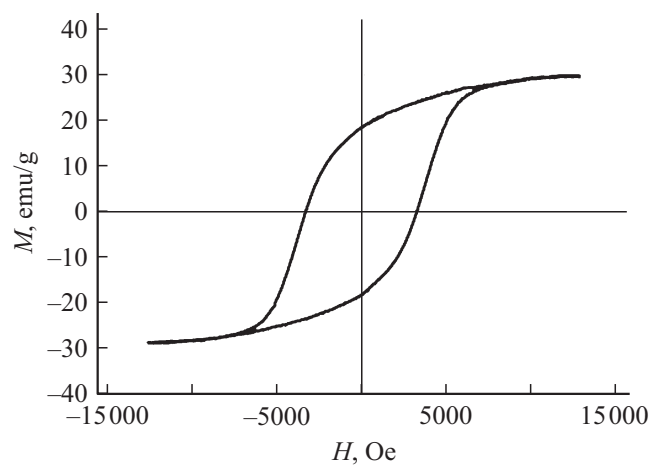
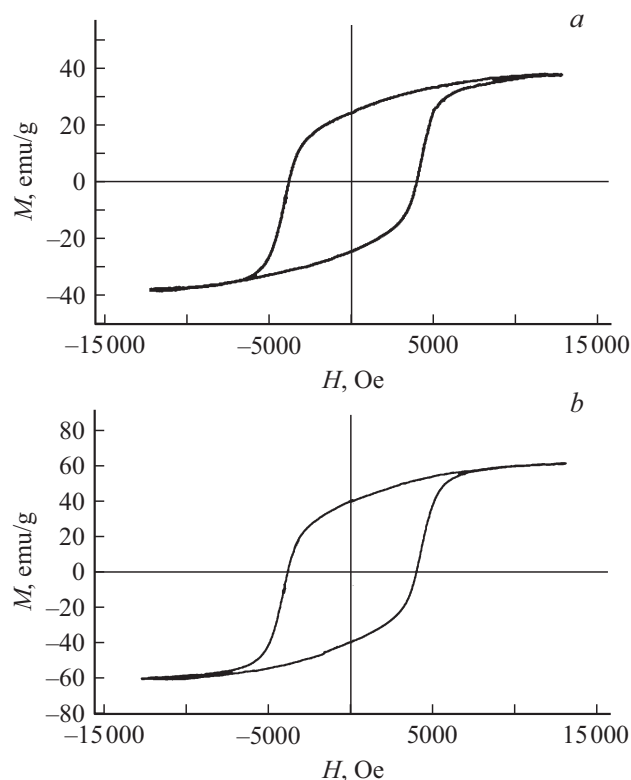


Рис. 4. Петля гистерезиса наноразмерного порошка, спеченного при  $1000^\circ\text{C}$ .

Результаты этого исследования представлены на рис. 3. На нем видно, что прикладываемого поля 15 kOe не хватает для намагничивания образца до насыщения в геометрии  $\mathbf{H} \perp$  плоскости образца, следовательно, ось легкого намагничивания в данном направлении отсутствует.

Характерные петли магнитного гистерезиса и основные магнитные характеристики исследованных образцов представлены в таблице и на рис. 4, 5.

Все изготовленные материалы достигают насыщения примерно при 10 000 Oe. Выдержанный в печи образец и закаленный показывают значительно лучшие характеристики в сравнении с нанопорошком. Так, у обоих образцов значительно выросла коэрцитивная сила  $H_c$ : на 645 и на 598 Oe для выдержанного и закаленного образцов соответственно. Для образца с выдержкой произошло более чем двукратное увеличение магнитного момента в насыщенном состоянии  $M_s$  и значения остаточной намагниченности  $M_r$ , а именно в 2.08 раз и в 2.17 раз соответственно. Для образца без выдержки рост был менее значительным: в 1.28 раз в намагниченном состоянии и в 1.33 раз для остаточной намагниченности.



**Рис. 5.** Петли гистерезиса: *a* — выдержанного образца и *b* — образца без выдержки ( $H \parallel$  плоскости пленки).

Таким образом, спрессованный порошок, состоящий из наночастиц гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и не испытывающий жестких перепадов температур сразу после спекания (закаливания), обладает наилучшими магнитными свойствами.

## Заключение

Магнитная анизотропия объектов исследования возникла вследствие прессования наноразмерного порошка гексагонального феррита бария типа М. Данные СЗМ показали, что вытянутые частицы гексаферрита характерно ориентированы в плоскости спрессованной таблетки, и магнитные всплески наблюдаются в низовых областях поверхности между зернами. Показано проявление анизотропии при разных направлениях намагничивания относительно плоскости образца. Установлено, что ось легкого намагничивания располагается вдоль плоскости прессования. Показано, что после прессования и спекания первичный нанопорошок  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  демонстрирует значительный рост своих характеристик, а плавное охлаждение образцов в печи обеспечивает высокое качество готового продукта.

## Благодарности

Авторы благодарны профессору Шипко М.Н. за обсуждение результатов работы.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта президента № МК-1041.2017.8.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Куничев А.В., Подольский А.В., Сидоров И.Н. Ферриты. Магниты и магнитные системы. М.: ЛИК, 2004. 358 с.
- [2] Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
- [3] Pullar R.C. // Prog. Mater. Sci. 2012. Vol. 57. N 7. P. 1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
- [4] Makovec D., Primc D., Sturm S., Korde A., Hanzel D., Drofenik M. // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 196. P. 63–71. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.07.043
- [5] ElShater R.E., El-Ghazzawy E.H., El-Nimr M.K. // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 739. P. 327–334. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.228
- [6] Liu C., Liu X., Feng S., Rehman K.M.U., Li M., Zhang C., Li H., Meng X. // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. Vol. 31. P. 933–937. DOI: 10.1007/s10948-017-4283-2
- [7] Li Y., Xia A., Jin C. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2016. Vol. 27. N 10. P. 10864–10868. DOI: 10.1007/s10854-016-5195-9
- [8] Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н. // Хим. техн. 2018. № 1. С. 11–15.