

На правах рукописи

Минин Роман Владимирович

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ
ФЕРРИМАГНЕТИКОВ С W-, M- И Z-СТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2008

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета и в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Верещагин Владимир Иванович

Консультант:

кандидат физико-математических наук Итин Воля Исаевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Плетнев Петр Михайлович

доктор технических наук, профессор Смирнов Серафим Всеволодович

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН г. Томск.

Защита состоится 23 декабря 2008 года в 14:00 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117. Тел.- (83822)563-169, факс – (83822)564-320

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 21 ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

Гексагональные ферримагнетики представляют широкий класс ферримагнитных оксидных соединений с гексагональной или тригональной структурой, которые на данный момент синтезируются, как правило, по керамической технологии спеканием оксидов двухвалентных металлов и оксида железа Fe_2O_3 . Области применения ферритовых материалов очень широки, а объем ферритовой продукции растет довольно быстрыми темпами.

Одним из прогрессивных методов получения ферритов является открытый академиком А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сущность которого заключается в реализации автоволновой экзотермической химической реакции в конденсированных фазах. Этот метод отличается низкими энергетическими затратами, простотой оборудования и высокой производительностью. В настоящее время на Кузнецком заводе приборов и ферритов внедрены СВС – установки непрерывного действия с производительностью 500 т/год, на которых производится целый ряд простых ферритов.

Представляет интерес использовать синтез в режиме горения, для получения сложных гексаферритов бария с W-, M- и Z-структурами и замещенными ионными комплексами, имеющих заданный состав и магнитные характеристики, необходимые для создания радиопоглощающих покрытий.

Работа, положенная в основу диссертации, выполнена по планам НИР Томского политехнического университета и Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН в рамках государственных научных программ:

- Процессы горения и взрыва, фото-, радиационно- и механически стимулированные процессы, плазмохимические превращения;
- Разработка методов активного физического воздействия на химические превращения;
- Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минералогического сырья и продуктов на их основе.

Работа проведена при поддержке гранта молодых ученых ТПУ 2008.

Целью работы является разработка новой технологии получения гексаферритов бария с W-, M- и Z-структурами на основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Осуществить самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режиме фильтрационного горения в системах BaO_2 - $Fe-Fe_2O_3-CoO$ - $ZnO-O_2$, BaO_2 - $Fe-Fe_2O_3-CoO-TiO_2-O_2$, BaO_2 - $Fe-Fe_2O_3-Al_2O_3-O_2$ с целью получения гексаферритов бария;

2. Установить закономерности СВС-синтеза и влияние различных факторов (давления газа-реагента, начальной температуры процесса, пористости, величины теплопотерь, дисперсности и соотношения компонентов, степени разбавления состава конечным продуктом, приложение внешнего магнитного поля, введения в реакционную смесь генераторов кислорода и т.д.) на скорость и максимальную температуру горения, а также фазовый состав конечных продуктов;

3. Исследовать влияние предварительной механической активации реакционной смеси на закономерности СВС, структуру и фазовый состав конечных продуктов;

4. Исследовать влияние механической активации продукта СВС на фазовый состав и магнитные характеристики синтезируемых гексаферритов;

5. Исследовать влияние ферритизации продукта СВС на фазовый состав и структуру конечных продуктов;

6. Определить основные магнитные характеристики материала, полученного методом СВС с последующей ферритизацией и сравнить их со свойствами материалов, полученных по традиционной керамической технологии;

7. Исходя из полученных результатов разработать технологию получения сложных гексаферритов бария, основанную на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.

Научная новизна

1. Установлены оптимальные условия проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в реакционных смесях, образующих гексагональные оксидные ферримагнетики с W-, M и Z-структурами;

2. Установлено, что при предварительной механической обработке реакционной смеси, содержащей пероксид бария, оксиды железа, кобальта, титана, алюминия и порошок железа в планетарной мельнице (60g), происходит активация компонентов, выражающаяся в увеличении скорости и максимальной температуры горения, а также содержания целевой фазы в продукте синтеза;

3. Установлено, что механическая активация СВС-продукта в планетарной мельнице (60g) способствует снижению температуры и продолжительности ферритизации, увеличению содержания целевых фаз в продукте синтеза, приводит к повышению однородности и улучшению магнитных характеристик получаемого материала;

4. Установлено, что продукты сгорания смесей содержащих пероксид бария, оксиды железа, кобальта, титана, алюминия и порошок железа после ферритизации и измельчения позволяют получить порошковые материалы с магнитными характеристиками отвечающим требованиям,

предъявляемым к материалам для изготовления радиопоглощающих покрытий.

Практическая ценность работы

Предложены новые технологии получения сложных гексаферритов бария на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с предварительной механической активацией реакционной смеси либо продукта СВС и последующей ферритизацией [патент РФ №2303503]. Данные технологии позволяют снизить энергетические и материальные затраты производства указанных материалов. Преимуществами технологий является уменьшение числа технологических операций, снижение длительности окончательного спекания и температуры выдержки.

Фундаментальные магнитные свойства гексаферритов бария, полученных в режиме СВС с последующей ферритизацией, делают эти материалы весьма перспективными в качестве сырья для изготовления эффективных радиопоглощающих покрытий.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение об оптимальных условиях проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза гексаферритов системы $MeO - BaO - Fe_2O_3$ (где $Me - Co, Zn, Al, Ti$) в смесях, содержащих порошки пероксида бария, железа и оксидов кобальта, цинка, титана, алюминия и железа.

2. Положение о влиянии предварительной механической активации реакционных смесей на закономерности синтеза, а также состав и структуру продуктов СВС.

3. Положение о влиянии механической активации продукта СВС на формирование состава, структуры и основных магнитных характеристик полученного материала.

4. Положение о формировании фазового состава, кристаллической структуры и магнитных свойств полученных гексаферритов в зависимости от условий проведения СВС.

5. Новые способы получения порошков гексаферритов бария методами СВС с предварительной, либо последующей механической активацией и ферритизацией.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на IV Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (ТГУ г. Томск, 2004), II Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (ТПУ г. Томск 2005), Международной школе-

конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (ТПУ г. Томск, 2005), III Всероссийской научной конференции «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» (ТНЦ СО РАН г. Томск 2006), международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики» (ТГУ г. Томск АПР-2006, АПР-2008), XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология» (ТПУ г. Томск, 2007), XI Международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты» (КГТУ г. Кемерово 2008), VIII International Symposium on Self-Propagating High - Temperature Synthesis (Quartu S. Elena, Italy, 2005), IX International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (Dijon, France 2007), а так же на научных семинарах Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН и кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ. Выступления на конференциях (АПР-2006 и АПР-2008) отмечены двумя дипломами второй и первой степени.

Публикации по теме:

Основные положения диссертации опубликованы в 15 печатных работах, в том числе 4 статьи в рецензируемых российских журналах, 1 патент РФ, материалы 10 докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка литературы. Общий объем диссертации 147 страниц, включая 47 рисунков, 18 таблиц и 140 библиографических наименований

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (Современное состояние науки и практики в области синтеза ферритов) представлены обзор современного состояния физико-химических и технологических проблем получения ферритов и анализ существующих промышленных способов получения ферритмагнетиков. Приведены технологические основы синтеза гексаферритов в режиме горения. Рассмотрены основные методы физической активации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в частности, механическая активация и синтез во внешнем магнитном поле. Представлены основные магнитные свойства и структура ферритовых материалов. Поставлены цель и задачи исследования.

Во второй главе (Материалы и методы исследования) приводятся данные о применяемых в работе методах и методиках исследований

исходных материалов и полученных ферритовых материалов, а так же дана характеристика исходных материалов и объектов исследований. Приведена и обоснована структурно-методологическая схема работы.

Объектами исследований являются гексагональные ферримагнетики, фазовый состав которых определяется тройной диаграммой состояния BaO – Fe₂O₃ – MeO (где Me - представляет собой двухвалентный ион или комбинацию двухвалентных ионов), в соответствии с которой образуются фазы W-, M-, S-, Z-, Y- и др. типов.

Для описания кристаллографических структур гексагональных ферритов проводят условное разделение структур по гексагональной оси на отдельные блоки (таблица 1). В этом случае элементарные ячейки гексаферритов соединений типа M, Y и S можно представить как структуры, состоящие из блоков трех видов: S, H и R. Из блоков S, H и R, а также инвертированных S*, H* и R* можно различными комбинациями получить решетки всех гексагональных ферритов. Наиболее важные из них (W, M, Z) и являются объектами исследований данной диссертационной работы.

Таблица 1 - Структуры некоторых гексагональных ферритов

Обозначение структуры	Химическая формула	Строение элементарной ячейки
S	2MeO·6Fe ₂ O ₃	S
M	BaO·6Fe ₂ O ₃	SHS [*] H [*]
W	BaO·2MeO·8Fe ₂ O ₃	SSHS [*] H [*]
Y	2BaO·2MeO·6Fe ₂ O ₃	RSRSRS
Z	3BaO·2MeO·12Fe ₂ O ₃	H [*] SR [*] SHS [*] RS [*]

Для проведения синтеза гексаферритов использовали стандартные полидисперсные порошки: пероксид бария BaO₂ (ГОСТ 6054-75), оксид цинка (II) (ГОСТ 10262-70), оксид кобальта (II) CoO (ТУ 609-2645-86), оксид железа (III) Fe₂O₃ (ТУ 6-09-1418-78), оксид алюминия (III) Al₂O₃ (ТУ 6-09-426-75), оксид титана (IV) TiO₂ (ТУ 6-09-3811-79) и железо радиотехническое марки P10 (ГОСТ 13610-79), из которых готовили смеси заданных стехиометрических составов. Порошки компонентов сушили на воздухе при температуре 60 - 70 °С в течение 2 – 3 часов на воздухе (оксиды) и в вакууме (железо), после чего их дозировали на весах KERN&Sohn GmbH и смешивали.

Предварительную механическую активацию смеси порошков, совмещенную со смешением, проводили в атмосфере воздуха в планетарной шаровой мельнице МПВ (60g) с водяным охлаждением, имеющей стальные

барабаны объемом 1000 см^3 . В качестве мелющих тел использовали шары диаметром 5 мм из закаленной стали марки ШХ15. Отношение массы шаров к массе порошка ($M_{\text{ш}}:M_{\text{п}}$) составляло 20:1. Продолжительность механической активации смеси компонентов ($t_{\text{МА}}$) выбирали равным 2; 3 и 5 мин.

После механической активации смесь компонентов засыпали в реактор – горизонтально расположенную кварцевую трубку, которую герметично закрывали с обоих концов металлическими крышками с отверстиями, предназначенными для подвода и отвода реагирующего газа, а также ввода термпары и электрической спирали для воспламенения исследуемого состава. Исходная пористость смеси составляла 60-70%. Скорость потока кислорода измеряли с помощью ротаметра РМ-1,6Г (ГОСТ 13045-81), давление определяли с помощью водяного манометра. При выборе условий синтеза скорость потока кислорода и давление в реакторе изменяли в интервалах $(0,4 - 0,8) \text{ м}^3/\text{ч}$ и $(11,7 \cdot 10^3 - 12,7 \cdot 10^3) \text{ Па}$, соответственно. После воспламенения смеси определяли скорость распространения и динамику волны горения, используя аналогово-цифровой преобразователь и персональный компьютер.

Спекание (ферритизацию) проводили в муфельной печи SNOL 7,2/1300 в атмосфере воздуха.

Морфологию и фазовый состав материалов после СВС и дальнейших обработок изучали методами рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD 6000, CuK_α ; ДРОН – 2М, CoK_α) и растровой электронной микроскопии (Phillips SEM515).

Для определения температурных зависимостей намагниченности насыщения, магнитной проницаемости и поля анизотропии использовали методики исследования кривых намагничивания в импульсных магнитных полях. Температуру Кюри определяли методом измерения температурной зависимости начальной магнитной проницаемости, а динамические характеристики – методом ферромагнитного резонанса

В третьей главе (Разработка технологии получения гексаферритов бария методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) обоснован выбор начальных условий синтеза, приведены результаты исследований по влиянию различных физико-химических факторов на параметры самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и фазовый состав продуктов. Предложена технологическая схема получения порошков гексагональных оксидных ферримагнетиков, приведен ее сравнительный анализ с существующей керамической технологией.

Установлено, что скорость горения состава BaO_2 -11,56 об.%, CoO -3,59 об.%, ZnO -7,23 об.%, Fe_2O_3 -54,57 об.%, Fe -22,9 об.% слабо зависит от скорости потока кислорода в интервале $0,7 - 2,3 \text{ м}^3/\text{ч}$ и давления в реакторе в интервале 300-10300 Па, а конечный продукт в большинстве случаев состоит

из шпинели и фазы Ва-М. Содержание W-фазы очень мало и в основном составляет менее 1 об.%. В конечном продукте наблюдается гематит (Fe_2O_3), следовательно, горение протекает с неполным химическим превращением исходных реагентов. Изменение состава смеси, в частности увеличение концентрации железа не приводит к повышению содержания W-фазы. Разбавление реакционной смеси продуктом синтеза увеличивает выход целевой фазы до 18 об.%. Лучший результат 28 об.% получен при теплоизоляции смеси реагентов во время горения порошком MgO , но это усложняет процесс получения продукта.

Известно, что увеличение степени превращения можно достичь путем замены большей части внешнего кислорода на внутриреакционный. Исследуемый ранее состав также содержал внутриреакционный кислород, выделяющийся при разложении пероксида бария, тем не менее большая часть окислителя поступала в реакцию путем фильтрации из внешней среды. Добавление в реакционную смесь перхлоратов калия (KClO_4) или аммония (NH_4ClO_4) позволяет существенно увеличить долю внутриреакционного кислорода, что в свою очередь окажет влияние на параметры горения и фазовый состав конечного продукта.

При нагревании выше 300°C перхлораты разлагаются с выделением кислорода, который в свою очередь идет на окисление других компонентов шихты и поддержание процесса горения. Перхлорат калия стехиометрически отдает больше кислорода, однако, конечный продукт содержит соль KCl . Перхлорат аммония разлагается на смесь газов, которые выводятся из зоны реакции в окружающую среду, не загрязняя продукт синтеза побочными примесями. С повышением концентрации перхлората калия с 12 до 20 % содержание целевой фазы растет и достигает 45 %.

Малое содержание гексагональных фаз (1-8 об.%) в случае разбавления шихты перхлоратом аммония (16-20 мас.%) объясняется высокой скоростью горения и быстрым остыванием конечного продукта, и как следствие малым временем формирования структуры в зоне постпроцессов. Кроме того, вследствие разрыхления реакционной смеси выделяющимися при разложении перхлората аммония газами, происходит увеличение пор между частицами порошка, что дополнительно затрудняет протекание реакции в твердой фазе. В результате основным продуктом является шпинель.

Известно, что предварительная механическая активация смеси реагентов приводит к возрастанию скорости химического превращения. Интенсивное энергетическое воздействие устраняет диффузионные затруднения на границе раздела и увеличивает площадь контакта реагентов, одновременно снижая масштаб гетерогенности и повышая реакционную способность смеси.

В исходной смеси, полученной растиранием в фарфоровой ступке, частицы не теряют своей индивидуальности, хотя и образуют слабо связанные агломераты, которые легко рассыпаются. После механической активации в течение 2 – 5 мин образуются уплотненные агломераты, при

рассмотрении которых трудно различить частицы исходных компонентов. С повышением продолжительности механической активации происходит укрупнение агломератов и увеличение доли мелкой фракции.

В зависимости от глубины расположения термопары в образце порошковой смеси наблюдается различная динамика разогрева системы в волне горения. На глубине примерно 1 мм от поверхности образца фиксируется резкий рост температуры до максимального значения со скоростью ~ 500 °C/с (рисунок 1, кривая 1). При глубине погружения термопары ~ 4 мм на температурном профиле можно выделить две стадии: на первой происходит относительно быстрый рост температуры, на второй – медленный, затем следует охлаждение продуктов реакции (рисунок 4).

Эти результаты соответствуют картине горения: сначала фронт быстро распространяется по поверхностному слою реакционной смеси, а затем уходит в глубину, где скорость потока кислорода ниже, чем на поверхности. Для всех остальных составов динамика волны СВС так же соответствует кривой 1 (рисунок 1).

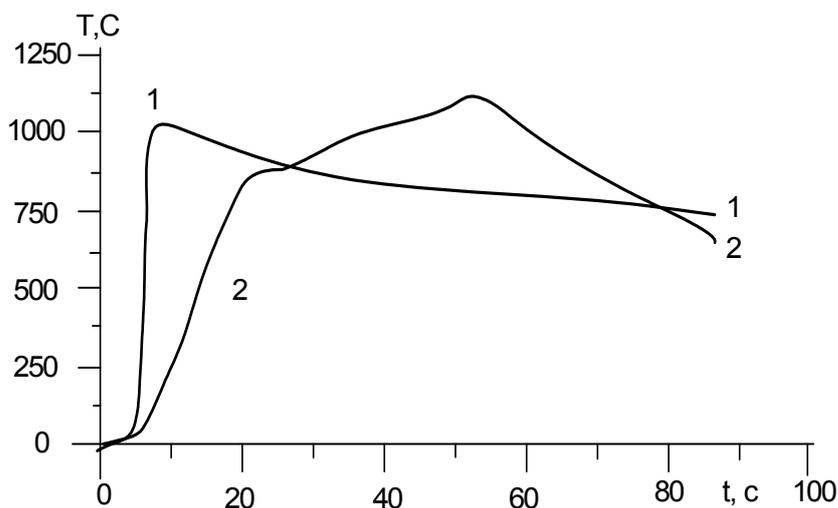


Рисунок 1 - Термограмма волны СВС после механической активации реакционной смеси, термопара на глубине 1 мм от поверхности смеси реагентов (кривая 1); термопара на глубине 4 мм (кривая 2).

Время активации исходной смеси приводит к существенному изменению процесса СВС. Минимальная ширина ведущей реакционной зоны реализуется при 3-х минутах активации исходной смеси, что свидетельствует о наиболее высокой скорости химического превращения в волне горения. Это предположение подтверждается анализом фазового состава конечного продукта. Наибольшее содержание целевой W-фазы соответствует 2-м и 3-м минутам механической активации исходной смеси и составляет 50 – 51 об.% (таблица 2). Кроме того, в продукте содержится шпинель (43 – 45%) и Y – фаза (2 - 5%). При продолжительности механической активации равном 5 минут содержание W-фазы снижается до 32 об.%, что обусловлено укрупнением агломератов и ухудшением фильтрации кислорода в зону реакции. Таким образом, механическая активация исходной смеси реагентов оказывает существенное влияние на параметры синтеза и формирование

целевой структуры W-типа за счет образования пористых агломератов, уменьшения масштаба гетерогенности и увеличения реакционной способности исходной шихты.

Таблица 2 - Скорость горения и фазовый состав СВС-продукта в зависимости от режимов механической активации [(M_{II}:M_{III}) = 1:20; атмосфера - воздух]

Длительность механической активации, мин	Скорость горения, см/сек	Фазовый состав продукта, об.%			
		W-фаза	S-фаза	α -Fe ₂ O ₃	Y-фаза
2	0,2	50	43	2	5
3	0,2	51	45	2	2
5	0,4	32	54	4	10

С повышением начальной температуры синтеза (в интервале 20-420°C) отмечается рост максимальной температуры горения до 1100°C. При этом существенного влияния повышения начальной температуры синтеза и соответственно максимальной температуры горения на фазовый состав не обнаружено. Отсюда следует, что при синтезе ферритов температурная активация процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реализуется достаточно слабо, а конечный продукт образуется в зоне постпроцессов.

Известно, что важным преимуществом СВС ферримагнетиков является возможность использования внешнего магнитного поля в процессе горения реакционной смеси, что приводит обычно к повышению магнитных характеристик готового продукта. Следует отметить, что использование внешнего магнитного поля при традиционном керамическом способе получения оксидных ферримагнетиков практически исключено.

В настоящей работе исследовали влияние внешнего магнитного поля на закономерности горения и фазовый состав конечного продукта. Установлено, что внешнее магнитное поле (B = 0,5 Тл) приводит к возрастанию максимальной температуры горения с 1100°C (без поля) до 1150-1170°C. Это связано с упорядочением ферромагнитных частиц вследствие их ориентации вдоль силовых линий магнитного поля, что приводит к повышению теплопроводности и увеличению реакционной поверхности компонентов смеси.

Однако существенного влияния магнитного поля на фазовый состав конечного продукта не обнаружено, содержание основных фаз для всех времен механической активации практически не отличается от горения без поля.

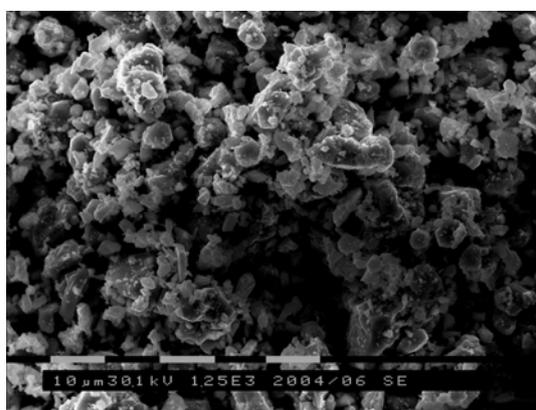
Таким образом, изучение влияния различных факторов (повышение начальной температуры и степени разбавления реакционной шихты конечным продуктом, теплоизоляция реакционной смеси или ее

механическая активация, приложение магнитного поля, введение в реакционную смесь дополнительных источников внутриреакционного кислорода) показало, что они не обеспечивают при СВС полного превращения реагентов в W-фазу. Основная причина этого низкая максимальная температура горения и малое время формирования структуры феррита.

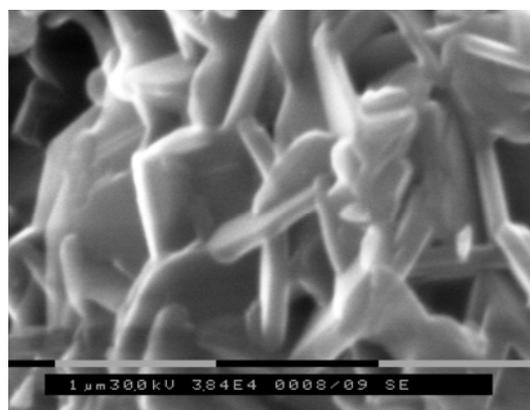
В связи с этим исследовали влияние ферритизации при различных температурах на фазовый состав СВС-продукта. Наибольшее содержание W-фазы (95-98 об. %) наблюдали после механической активации, СВС и ферритизации в течении 2 ч при температуре 1180-1190°C (таблица 3). Большинство зерен при этом имеют гексагональную структуру, характерную для W-фазы, и размер 5-10 мкм (рисунок 2). Этот результат соответствует известным данным о существовании W-фазы в очень узком температурном интервале (1340 – 1360°C).

Таблица 3 - Фазовый состав феррита в зависимости от продолжительности и температуры ферритизации продукта СВ синтеза ($t_{МА} = 2$ мин, $m_{ш}: m_{л} = 20:1$)

Температура ферритизации, °С	Длительность ферритизации, мин.	Фазовый состав продукта, об.%		
		W-фаза	S-фаза	Y- фаза
<i>Продукт СВС</i>	0	50	43	7
1250 (с кратковременной выдержкой при 1350)	120	17	83	0
1200	30	70	30	0
1200	60	73	27	0
1200	120	78	22	0
1200	180	83	17	0
1180	120	97	3	0



а)



б)

Рисунок 2 - Микроструктура СВС продукта после механической активации шихты в течение 3 мин и спекания при температуре 1180-1190 °С, 2 часа. Увеличение: а) $\times 1250$; б) $\times 38400$

Повышение температуры до 1200°C и 1250-1260°C приводит к распаду W-фазы и образованию шпинели. Более низкие температуры спекания и времена выдержки по сравнению с керамической технологией можно объяснить тем, что СВС-продукт находится в метастабильном состоянии, и это облегчает образование в нем W-фазы даже после кратковременной ферритизации (15 мин). Таким образом ферритизация при температурах 1180-1190°C в течение 2 час. позволяет получить оксидный гексагональный ферритмагнетик $\text{BaCo}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (CoZn-W) с содержанием W-фазы 97-98 об. %

На основании технологических режимов, представленных в таблице 4 был проведен синтез ферритов других стехиометрических составов. Данные рентгенофазового анализа представлены в таблице 5.

Таблица 4 - Технологические режимы проведения синтеза

Обозначение	Основные технологические операции
Режим 1	СВС
Режим 2	СВС+ферритизация [$T_{\text{ферр}} = 1180^\circ\text{C}$; $t_{\text{ферр}} = 2$ ч]
Режим 3	Механическая активация [$t_{\text{МА}}=3$ мин; $M_{\text{ш}}:M_{\text{м}} = 20:1$] + СВС
Режим 4	Механическая активация [$t_{\text{МА}}=3$ мин; $M_{\text{ш}}:M_{\text{м}} = 20:1$] + СВС + ферритизация [$T_{\text{ферр}} = 1180^\circ\text{C}$; $t_{\text{ферр}} = 2$ ч]
Режим 5	СВС+Механическая активация [$t_{\text{МА}}=40$ мин; $M_{\text{ш}}:M_{\text{м}} = 20:1$] + ферритизация [$T_{\text{ферр}} = 1240^\circ\text{C}$; $t_{\text{ферр}} = 2$ ч]

Установлено, что, используя технологический режим 4, включающий механическую активацию, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и последующую ферритизацию продукта, можно синтезировать целый ряд бариевых гексаферритов с W-, M- и Z-структурами с высоким содержанием целевых фаз.

Таблица 5 - Фазовый состав продуктов синтеза бариевых ферритов разного стехиометрического состава

Целевой продукт	Содержание целевых фаз в продуктах синтеза, об. %
$\text{BaCo}_{0,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	Фаза W – 91- 96 (режимы 4,5)
$\text{BaFe}_{10}\text{CoTiO}_{19}$	Фаза M – 99 (режим 4)
$\text{BaFe}_{9,8}\text{Co}_{1,1}\text{Ti}_{1,1}\text{O}_{19}$	Фаза M – 98 (режим 4)
$\text{BaFe}_{9,6}\text{Co}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_{19}$	Фаза M – 100 (режим 4)
$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	Фаза M – 94 – 97 (режимы 2,3,4)
$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$	Фаза M – 96 – 97 (режимы 3,4)
$\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$	Фаза M – 92 – 94 (режимы 2,3,4)
$\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{26,2}\text{O}_{41}$	Фаза Z – 73 (режим 4)

Исходя из результатов синтеза широкого спектра гексаферритов бария с W-, M- и Z-структурами, описанных в данной работе, разработан технологический вариант получения оксидных гексагональных ферритмагнетиков методом СВС с последующей ферритизацией (патент РФ №2303503). Конечный продукт технологии представляет собой порошок для изготовления радиопоглощающих покрытий.

Технологическая схема в общем виде (рисунок 3) включает в себя ряд типичных для керамического производства операций наряду с процессом СВС и наиболее эффективных его модификаций.



Рисунок 3 - Схема технологического процесса получения оксидных гексагональных ферритмагнетиков с W-, M- и Z-структурой методом СВС с последующим спеканием.

Данная технологическая схема по сравнению со схемой, применяемой в традиционной керамической технологии, приводит к сокращению числа и длительности ряда энергоемких технологических операций.

В четвертой главе (Основные магнитные свойства гексаферритов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) приведены результаты исследования фундаментальных магнитных свойств порошков гексаферритов систем $\text{BaCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (W-структура), $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (M-структура), $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ (M-структура), полученных методом СВС. Проведено их сравнение со свойствами аналогичных материалов, изготовленных по традиционной керамической технологии.

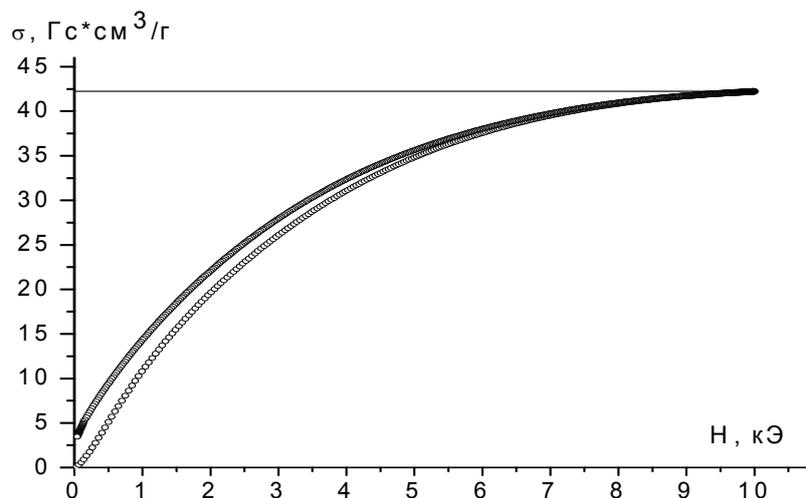


Рисунок 4 - Кривая удельной намагниченности насыщения гексаферрита $BaFe_{9.6}Co_{1.2}Ti_{1.2}O_{19}$.

На рисунке 4 представлена кривая удельной намагниченности насыщения полученного по режиму 4 порошка гексаферрита $BaFe_{9.6}Co_{1.2}Ti_{1.2}O_{19}$, измеренная на импульсном магнитометре в магнитном поле до 10 кЭ. Видно, что при данных величинах намагничивающих полей наблюдается заметный парапроцесс. Величина удельной намагниченности насыщения составляет $\sigma \approx 42$ Гс*см³/г. Последующая обработка кривой намагниченности методом сингулярной точки дает величину поля анизотропии $H_a \approx 1.2$ кЭ. Для аналогичного материала, полученного по керамической технологии, измерения показали, что намагниченность насыщения $\sigma \approx 41$ Гс*см³/г, а величина поля анизотропии $H_a \approx 1.3$ кЭ. Исходя из данных результатов, можно заключить, что статические магнитные параметры материалов, полученных разными методами, близки.

Из таблицы 6 видно, что для W-фазы, синтезированной этими двумя способами, температурные зависимости магнитной проницаемости и спектры ферромагнитного резонанса оказались подобными, при этом намагниченность и температура в точке Кюри практически совпадают.

Наблюдаемые при сравнении характеристик изменения величины поля магнитной кристаллографической анизотропии (МКА) и сдвиг частоты естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) обусловлены, по-видимому, внутренними концентрационными неоднородностями, в частности различием в распределении магнитоактивных ионов Fe^{3+} и Co^{2+} по неэквивалентным кристаллографическим позициям решетки. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Таблица 6 - Магнитные свойства гексаферрита $BaCo_{0,7}Zn_{1,3}Fe_{16}O_{27}$, полученного разными способами

Магнитные свойства	Керамическая технология	СВС - технология
Намагниченность	400 Гс	410 Гс
Поле анизотропии	0,85 кЭ	1.9 кЭ
T_c , температура в точке Кюри	640 К	650 К
Резонансная частота	1,1 ГГц	5.5 ГГц
Действ. часть магнитной проницаемости	4,1	3.8
Мнимая часть магнитной проницаемости	2.4	1.5
Ширина резонансной кривой	3,2 кЭ	3.4 кЭ
Содержание основной фазы	92 -93 %	> 96 %

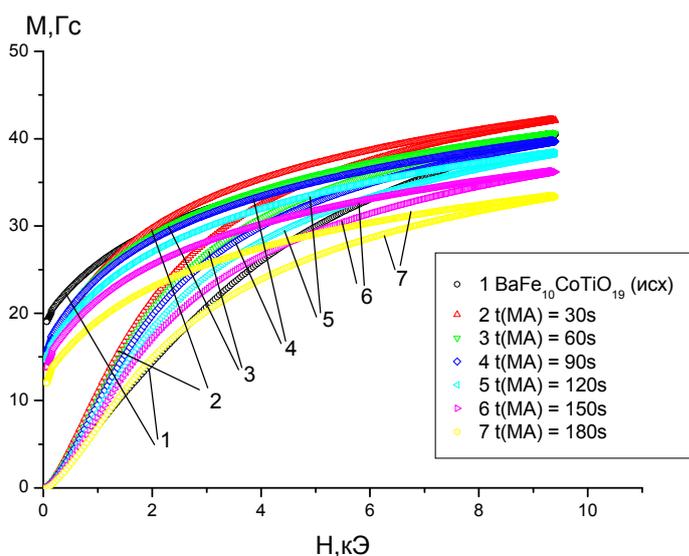


Рисунок 5 - Зависимости намагниченности насыщения от величины поля анизотропии гексаферрита $BaCoTiFe_{10}O_{19}$ -М, полученного методом СВС с последующей механоактивацией ($M_{ш}:M_n=5:1$) при разных временах обработки

На рисунке 5 представлены зависимости намагниченности насыщения от величины поля анизотропии гексаферрита со структурой М-типа $BaFe_{10}CoTiO_{19}$,

полученного методом СВС с последующей механической активацией при разных временах обработки. Из данного графика видно, что с увеличением продолжительности механической активации происходит постепенное уменьшение остаточной намагниченности, и следовательно, сужение петли гистерезиса, что в свою очередь свидетельствует об уменьшении величин поля анизотропии и коэрцитивной силы.

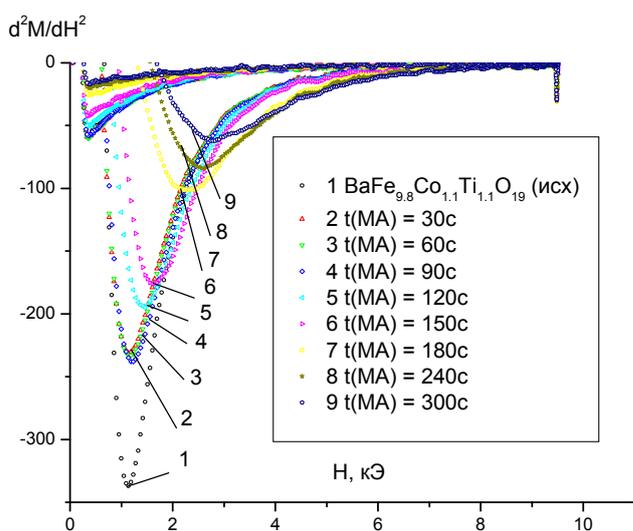


Рисунок 6 - Зависимость второй производной от намагниченности поля феррита $BaFe_{9,8}Co_{1,1}Ti_{1,1}O_{19}$ -M полученного методом СВС с последующей механоактивацией ($M_{ш}:M_n=5:1$) при разных временах обработки

На рисунке 6 представлена зависимость второй производной от намагниченности поля гексаферрита $BaFe_{9,8}Co_{1,1}Ti_{1,1}O_{19}$ для образцов, подвергнутых механической активации. Минимум на кривой соответствует величине эффективного поля анизотропии. Из рисунка видно, что с увеличением времени механической обработки происходит смещение минимума в область больших полей.

Аналогичная картина наблюдается для других соединений: $BaFe_{9,8}Co_{1,1}Ti_{1,1}O_{19}$, $BaCo_{0,7}Zn_{1,3}Fe_{16}O_{27}$ и $BaFe_9Al_3O_{19}$.

Совокупность полученных данных может быть объяснена следующим образом. При обработке порошков в высокоэнергетических мельницах происходит «закачка» в материал большой энергии, которая накапливается в виде искажений кристаллической решетки, перераспределения катионов по позициям в ней, и другие процессы, происходящие в результате механической активации. Все эти дефекты накапливаются в основном в поверхностном слое. Рост величин полей анизотропии можно связать с изменением составляющих эффективного поля анизотропии, каждый из которых существенно меняется с увеличением продолжительности МА. Кроме того, следует отметить усиление роли магнито-упругого вклада в величину эффективного поля анизотропии для материалов с составами, находящимися вблизи области спин-ориентационных фазовых переходов, к которым относятся исследуемые материалы.

На рисунке 7 приведены резонансные кривые порошков гексаферрита $BaFe_{9,6}Co_{1,2}Ti_{1,2}O_{19}$ -M. Измерения проведены на частоте 37 ГГц на образцах одинакового объема и плотности. Кривая 1 – образец, синтезированный методом СВС. Кривая 2 – образец, полученный по керамической технологии, подвергнутый механической обработке в планетарной мельнице (15g). Кривая 3 – этот же образец, но после помола на вибрмельнице с размером частиц менее 100 мкм. Ширины линий резонансных кривых (ΔH) равны: образец 1 – $\Delta H = 3$ кЭ, 2 – $\Delta H = 4.4$ кЭ, 3 – $\Delta H = 3.8$ кЭ.

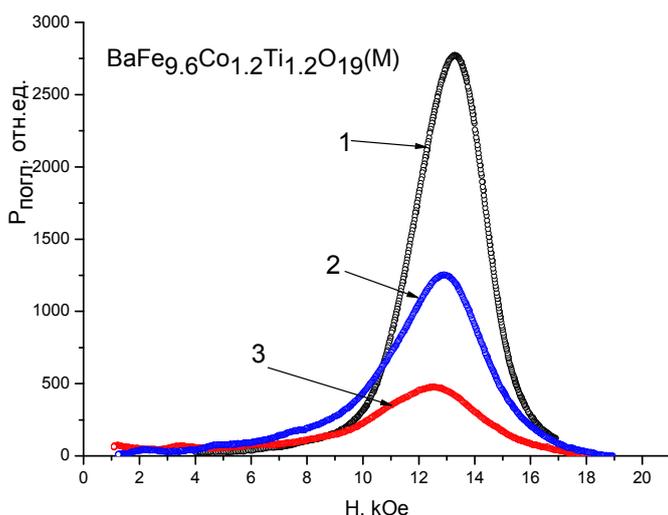


Рисунок 7 - Резонансные кривые порошка гексаферрита $BaFe_{9,6}Co_{1,2}Ti_{1,2}O_{19}(M)$.
 1 – СВС технология,
 2 – керамическая технология + механическая активация 30с.,
 3 – керамическая технология

Аналогичная картина наблюдается при исследовании резонансных кривых гексаферрита $BaFe_{10}CoTiO_{19}(M)$ (рисунок 8). Ширины линий резонансных кривых (ΔH) равны: образец 1 – $\Delta H = 2,5$ кЭ, 2 – $\Delta H = 4,8$ кЭ, 3 – $\Delta H = 4,5$ кЭ.

Таким образом, порошковый образец гексаферрита со структурой М-типа, приготовленный по технологии СВС, имеет наибольшую интенсивность и наименьшую ширину линии среди исследованных материалов. Это говорит о том, что у данного материала распределение частиц по форме и размерам существенно уже, чем у других, т.е. данный материал перспективен для разработки поглощающих покрытий.

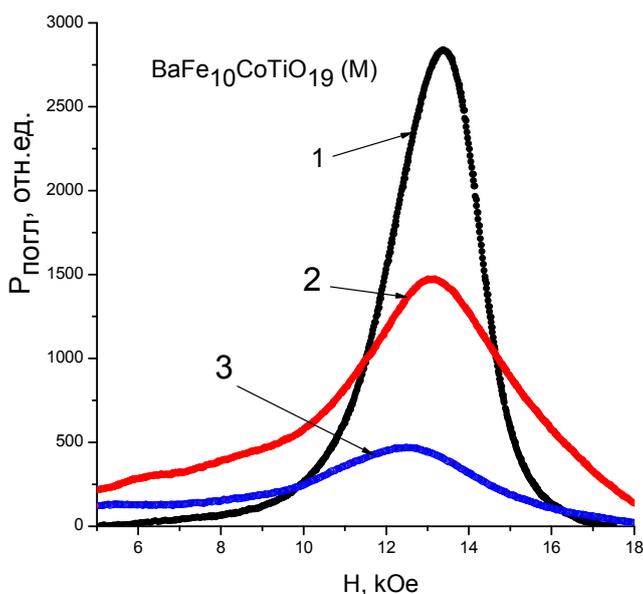


Рисунок 8 - Резонансные кривые порошка гексаферрита $BaFe_{9,6}CoTiO_{19}(M)$.
 1 – СВС технология,
 2 – керамическая технология + механическая активация 30с.,
 3 – керамическая технология

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. СВС в режиме фильтрационного горения в системах $\text{BaO}_2\text{-Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-ZnO-O}_2$, $\text{BaO}_2\text{-Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-TiO}_2\text{-O}_2$, $\text{BaO}_2\text{-Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}_2$, приводит к образованию сложных гексаферритов бария со структурами типов W- (18 об.%), M- (69 об.%) и Z- (~1 об.%);

2. Изменение состава шихты, плотности брикетов, давления кислорода в реакторе, увеличения начальной температуры синтеза, разбавления исходной смеси продуктом синтеза, приложение внешнего магнитного поля (0,5 Тл) приводит к изменению скорости и максимальной температуры горения, но практически не влияет на выход целевой фазы, которая вследствие слабой экзотермичности реакции образуется преимущественно в зоне пост-процессов.

3. Предварительная механическая активация реакционной смеси, включающей порошки пероксида бария, железа и оксидов кобальта, алюминия, титана, цинка, железа в планетарной мельнице с ускорением 40-60g оказывает существенное влияние на параметры синтеза и фазовый состав конечных продуктов. Механическая активация компонентов шихты, уменьшая масштаб гетерогенности, приводит к резкому увеличению содержания целевых фаз в конечном продукте до 50-96%;

4. Ферритизация продукта СВС, полученного с предварительной механической активацией реакционной смеси в планетарной мельнице (60g), существенно увеличивает содержание целевых фаз в продуктах синтеза до 90 – 99%;

5. Статические магнитные характеристики материала, полученного методом СВС с предварительной механической активации и последующей ферритизацией, близки к свойствам аналогов, полученных по традиционной керамической технологии. Температурные зависимости магнитной проницаемости и температура в точке Кюри практически совпадают, изменения величины поля магнитной кристаллографической анизотропии и сдвиг частоты естественного ферромагнитного резонанса обусловлены, по-видимому, внутренними концентрационными неоднородностями, в частности различием в распределении магнитоактивных ионов Fe^{3+} и Co^{2+} по неэквивалентным кристаллографическим позициям решетки;

6. Механическая активация продукта СВС в планетарной мельнице (15g) в течение 40 минут с последующей ферритизацией существенно влияет на фазовый состав и структуру гексаферрита, что выражается в увеличении интенсивности и уменьшении ширины линий ферромагнитного резонанса. Это свидетельствует о высокой однородности магнитных свойств полученных материалов;

7. Предложенные новые технологические схемы получения сложных гексаферритов бария, основанные на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в сочетании с предварительной либо последующей механической активацией и ферритизацией позволяют:

- уменьшить количество технологических операций (на четыре);
- уменьшить энергетические и материальные затраты производства за счет снижения температуры (на 150 °С) и времени окончательного спекания (на 6 часов).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Минин Р.В.**, Итин В.И., Кирдяшкин А.И., Найден Е.П., Максимов Ю.М.. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гексаферритов с W- и M-структурой // Изв. вузов. Физика. – 2006. - № 9. Приложение. – с. 112 – 117.
2. Итин В.И., Кирдяшкин А.И., **Минин Р.В.**, Габбасов Р.М., Найден Е.П., Максимов Ю.М.. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гексагонального оксидного ферритмагнетика с W-структурой // Известия ВУЗов: Цветная металлургия, 2006, №5, с.83.
3. **Минин Р.В.**, Журавлев В.А., Найден Е.П., Итин В.И.. Структурные и магнитные свойства синтезированных методом СВС гексаферритов M-типа // Изв. ВУЗов: Физика, – 2008, №9/2, т. 51.
4. Итин В.И., Найден Е.П., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., **Минин Р.В.** Габбасов Р.М. Способ получения порошка оксидного гексагонального ферритмагнетика с W- структурой / Патент РФ №2303503, 2008.
5. **Минин Р.В.**, Кирдяшкин А. И., Итин В. И. Синтез ферритных материалов в режиме горения. // IV всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», Томск: Изд-во Томского университета, 2004 г
6. **Минин Р.В.**, Габбасов Р.М., Смирнов М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гексагональных ферритмагнетиков // II Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 16-20 мая, 2005
7. **Минин Р.В.**, Габбасов Р.М., Итин В.И., Кирдяшкин А.И. Влияние механической активации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез гексагональных оксидных ферритмагнетиков с W-структурой // Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» Россия, Томск, 13–16 декабря 2005
8. **Минин Р.В.**, Итин В.И., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Габбасов Р.М. Синтез ферритов с w-структурой в режиме горения // III Всероссийская

- конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» в рамках Российского научного форума с международным участием «Демидовские чтения», Томск, 3-6 марта 2006 г.
9. **Минин Р.В.** Технология получения гексаферритов с W- и M- структурой методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // XIII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология», 26-30 марта 2007г. Томск
 10. **Минин Р.В.**, Габбасов Р.М.. Методы физического воздействия на самораспространяющийся высокотемпературный синтез гексаферритов с W-структурой // XIII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология», 26-30 марта 2007г. Томск
 11. **Минин Р.В.** Технология гексагональных оксидных ферритмагнетиков с W- и M- структурами методом СВС // XI Международная научно-практическая конференция «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты», 22-25 апреля 2008, г. Кемерово.
 12. Журавлев В.А., Найден Е.П., Итин В.И., **Минин Р.В.**, Аникин А.В., Завгородний С.В.. Трансформация структуры и магнитных свойств гексаферрита $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ (CoTi-Z) при разных режимах механической активации // I Международная научная конференция «Наноструктурные материалы (НАНО-2008)» 22-25 апреля 2008, г. Минск, Беларусь.
 13. Kirdeyashkin A. I., Itin V. I., Maksimov Yu. M., Naiden E. P., **Minin R.V.**, Smirnov M. V.. SHS of hexagonal oxide ferrimagnets with W-structure // VIII International Symposium on Self-Propagating High - Temperature Synthesis. Quartu S. Elena (CA), Italy, 21–24 June. - 2005.
 14. Shkoda O.A., Smolyakov V.K., Terekhova O.G., Itin V.I., Kirdeyashkin A.I., Kasatskiy N.G., **Minin R.V.**, Maksimov Yu.M. Nonisothermal Mechanochemical Synthesis in Heterogeneous Systems: Theory and Experiment // IX International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS-2007). Dijon, France, 1-5 July, 2007
 15. Итин В.И., Найден Е.П., **Минин Р.В.**, Журавлев В.А., Максимов Ю.М.. Способ получения порошка оксидного гексагонального ферритмагнетика с W-структурой, заявка на выдачу патента №2008133923, приоритет от 18.08.2008.