

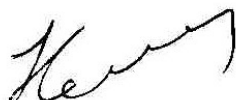
КЕТОВ Сергей Владимирович

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПОРОШКАХ  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  
С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

05.02.01 – Материаловедение (Металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Москва – 2007

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете).

Научный руководитель:

доктор технических наук,  
профессор Ягодкин Ю. Д.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
Глебов В.А.

кандидат физико-математических наук,  
Миронов Н.А.

Ведущая организация:

ИМЕТ им. А.А Байкова РАН

Защита состоится 18 октября 2007 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр. д.4, ауд.607

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов.

Автореферат разослан: .

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.ф.-м.н



Я.М.Муковский

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы диссертации.** Изделия из магнитотвердых сплавов широко используются в электро- и радиотехнической, электронной и приборостроительной отраслях промышленности, в компьютерной и медицинской технике. Стоимость ежегодно производимых в мире постоянных магнитов из разных материалов составляет несколько миллиардов долларов. На сегодняшний день и ближайшие годы основным магнитотвердым материалом, выпускаемым и потребляемым промышленностью, остаются гексаферриты, в частности, порошки гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , используемые для изготовления спеченных магнитов или магнитопластов. Гексаферрит стронция обладает высокой химической стойкостью, при этом он значительно дешевле сплавов Nd-Fe-B, хотя свойства порошков гексаферрита стронция заметно ниже. Однако свойства порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  могут быть заметно увеличены. Одним из возможных путей в этом направлении является разработка способов получения  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в нанокристаллическом состоянии. Наносплавы гексаферрита стронция получают разными способами: самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, индуцированной микроволнами реакцией окисления, кристаллизацией аморфной фазы, полученной закалкой из жидкости, золь-гель технологией, химическим осаждением из жидкого раствора, механохимическим методом и др.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению нанокристаллических сплавов Sr-Fe-O, закономерности формирования их структуры и свойств изучены недостаточно. Это существенно затрудняет разработку новых методов получения порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с повышенными магнитными свойствами.

**Целью работы** являлось установление закономерностей формирования структуры и магнитных свойств порошка гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с нанокристаллической структурой, обеспечивающей повышение магнитных свойств.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

- 1.) Получить порошки гексаферрита стронция с нанокристаллической структурой.
- 2.) Исследовать различными методами фазовый состав, размер нанокристаллитов, микродеформацию решетки фаз, морфологию частиц полученного порошка гексаферрита стронция.
- 3.) Проанализировать влияние структурных характеристик на магнитные свойства сплава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  после измельчения в различных мельницах и последующего отжига.

**Научная новизна** проведенного исследования заключается в установлении особенностей изменения фазового состава, размера кристаллитов фаз и микродеформаций их решеток в процессах получения порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с нанокристаллической структурой посредством

измельчения крупнокристаллических порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в высокоэнергетической и низкоэнергетической шаровых мельницах с последующим отжигом.

Выявлено различное влияние энергонапряженности помола на фазовый состав, структуру и магнитные свойства порошка, причем показано, что при кратковременной обработке в высокоэнергетической мельнице АГО-2У происходит аморфизация сплава, ведущая к снижению магнитотвердых свойств порошка.

Впервые установлено, что обработка порошка в низкоэнергетической мельнице и последующий ступенчатый отжиг с применением магнитного поля позволяют получить анизотропные порошки гексаферрита стронция.

Показано, что результаты измерения размеров кристаллитов фаз с помощью рентгеноструктурного анализа удовлетворительно совпадают с данными, полученными методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

**Практическая значимость работы** состоит в возможности использовать установленные закономерности для разработки технологии производства порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с повышенными магнитными свойствами, которые, в т.ч., могут быть использованы для получения магнитоластов, а также в применении предложенных рентгенографических методик определения фазового состава и размеров кристаллитов фаз в сплавах Sr-Fe-O для контроля технологических процессов их производства.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на 1-ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2004» (Москва, 2004); Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2005); XV и XVI международных конференциях по постоянным магнитам (Суздаль, 2005 и 2007 г.г.), Научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Б.Г.Лившица и Я.С. Уманского

По теме диссертации опубликованы 2 статьи и 5 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных источников из 49 наименований, изложена на 120 страницах, включая 56 рисунков и 16 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обсуждается научная актуальность и практическое значение проведенного исследования.

**ГЛАВА 1** представляет собой аналитический обзор литературы, посвященной исследованиям структуры и свойств сплавов системы Sr-Fe-O. Представлены результаты исследования фазовой диаграммы тройной системы  $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рассмотрены особенности перемангничивания высокоанизотропных ферромагнетиков и перемангничивание малых

однодоменных частиц. Изложены результаты работ, в которых проведена оценка критического размера, при котором частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  переходят в однодоменное состояние. Проанализированы работы, в которых изучались магнитные свойства нанокристаллических порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и их связь со структурными характеристиками. Описаны способы изготовления постоянных магнитов из порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Глава заканчивается формулированием цели и постановкой задач исследования.

В **ГЛАВЕ 2** описываются материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов использовали порошки однофазного крупнозернистого гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Порошки обрабатывались в высокоэнергетической центробежной мельнице планетарного типа АГО-2У с двумя герметизируемыми барабанами, в которые загружались измельчаемый материал и рабочие тела – шарики из стали ШХ15 диаметром 3 - 6 мм. Измельчение проводилось в атмосфере аргона или воздуха. Соотношение масс измельчаемого материала и шаров составляло 20: 200. Скорость вращения водила мельницы во время помола была около 700 об/мин.

Кроме того, порошки измельчались в низкоэнергетической мельнице САНД-1 с четырьмя герметизируемыми барабанами. Рабочими телами являлись так же шарики из стали ШХ15 диаметром 2 - 8 мм. Измельчение проводилось в атмосфере толуола. Соотношение масс измельчаемого материала и шаров составляло 35 : 350. Скорость вращения водила во время помола была около 600 об/мин.

Все отжиги проводились на лабораторных печах на воздухе.

Качественный и количественный фазовый состав, размер кристаллитов и микродеформации решеток фаз в сплавах определялись с помощью рентгеноструктурного анализа. Съёмки проводились на дифрактометрах типа ДРОН с использованием  $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Учитывая сложный вид дифрактограммы фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , для обработки дифракционных спектров использовался компьютерный анализ, в частности, основанный на модифицированном методе Ритвельда.

Изучение морфологии и определение размеров частиц и, содержащихся в них, кристаллитов порошковых образцов проводилось на растровых электронных микроскопах LEO Gemini 1530 SEM и JEOL JSM-6700F, в т.ч. в режиме высокого разрешения. Кроме того, седиментационным методом на установке Sedigraph 5100 определялись размер частиц и распределение частиц по размерам.

Магнитные свойства измеряли при комнатной температуре на вибромагнетометре VSM-9600 фирмы LDJ в полях до 2,5 Тл с погрешностью не более 2 %.

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты исследования сплавов системы Sr-Fe-O, полученных измельчением в высокоэнергетической и низкоэнергетической мельницах с последующим отжигом.

### 3.1 Структура и магнитные свойства сплава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ после обработки в высокоэнергетической мельнице АГО-2У

Показано, что после измельчения в высокоэнергетической мельнице АГО-2У порошки сплава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  имеют аморфно-кристаллическую структуру, т.е. содержат, наряду с кристаллической фазой  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , также аморфную фазу. Поэтому количественный фазовый анализ этих сплавов был проведен с использованием усовершенствованной рентгенографической методики, основанной на сравнении интенсивностей линий образца и кристаллического эталона. В качестве эталона использовался порошок однофазного сплава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Независимо от атмосферы, в которой проводилось измельчение, согласно результатам рентгеноструктурного исследования, количество аморфной фазы растет с увеличением времени измельчения и, в частности, достигает после 1 часа обработки около 50 %. На рисунке 1 в качестве иллюстрации приведена дифрактограмма порошка после 1 часа измельчения в атмосфере аргона и на ней выделено диффузное гало от аморфной фазы.

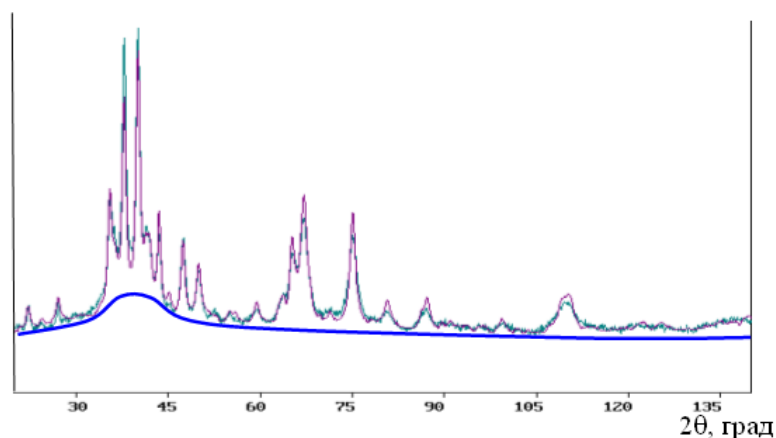


Рисунок 1 - Дифрактограмма порошка после 1 часа измельчения в аргоне с выделенной диффузной линией от аморфной фазы

Размеры кристаллитов фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , найденные из анализа уширения дифракционных линий, при измельчении существенно снижались и после 1 ч. обработки достигали 20 нм.

На рисунке 2 приведены гистограммы распределения частиц порошка по размерам до, и после измельчения. Видно, что в процессе обработки происходило так же сильное измельчение частиц порошка, и после 1 ч. обработки частицы имели средний размер порядка 1 мкм. Из рисунка видно, что распределение частиц исходного порошка «двугорбое», а в результате измельчения «двугорбость» практически исчезает.

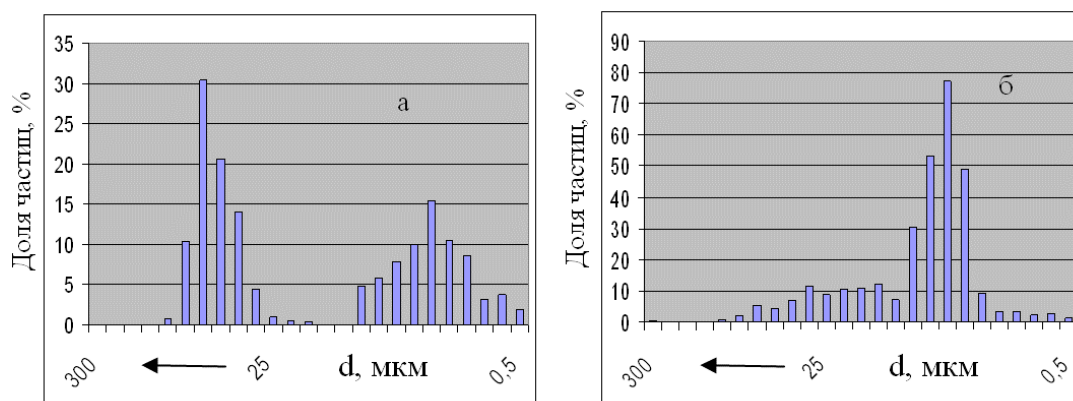


Рисунок 2 - Распределение частиц порошка по размерам: а – исходное состояние, б – после 1 ч. измельчения

Измельчение ведет к уменьшению магнитотвердых свойств порошка (рисунок 3). Снижение магнитотвердых свойств может быть объяснено, прежде всего, образованием магнитомягкой аморфной фазы.

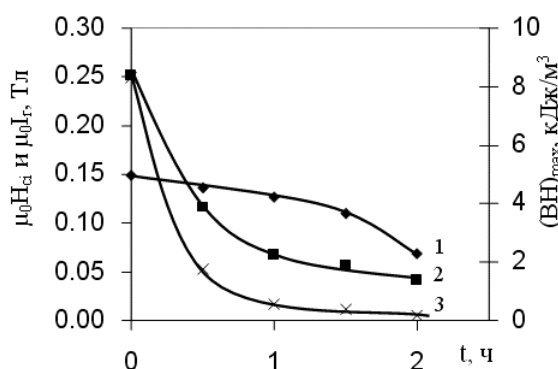


Рисунок 3 - Зависимость магнитных свойств от времени измельчения в атмосфере воздуха:  $\mu_0 \cdot H_{ci}$  (1),  $\mu_0 \cdot I_r$  (2),  $(B \cdot H)_{max}$  (3)

### 3.1.2 Структура и магнитные свойства сплава $SrFe_{12}O_{19}$ после обработки в низкоэнергетической мельнице САНД-1

По данным рентгеноструктурного анализа измельчение порошков гексаферрита стронция в мельнице САНД-1 не приводит к изменению фазового состава, именно поэтому данная обработка названа низкоэнергетической, в отличие от высокоэнергетической, ведущей к фазовым превращениям. Так же по данным анализа происходит уменьшение размера кристаллитов, определенных из анализа уширения дифракционных линий и увеличение микродеформации решетки фазы  $SrFe_{12}O_{19}$ . После 1 часа измельчения они становятся равными 70 нм и 0,3 % соответственно. В отличие от обработки в высокоэнергетической мельнице, изменения этих параметров не столь значительны при одинаковом времени измельчения.

В процессе обработки порошка в мельнице происходит так же и уменьшение размера частиц порошка. Если исходный порошок был крупнокристаллическим и имел частицы размером порядка 10 мкм, то уже после 1 часа измельчения частицы имели размер порядка 0,1-1 мкм. При этом по микрофотографиям (рисунок 4), полученным в растровом электронном микроскопе, можно говорить о том, что при обработке порошков в высокоэнергетической мельнице происходит более сильное измельчение частиц порошка, чем при обработке в низкоэнергетической мельнице за одно и то же время.

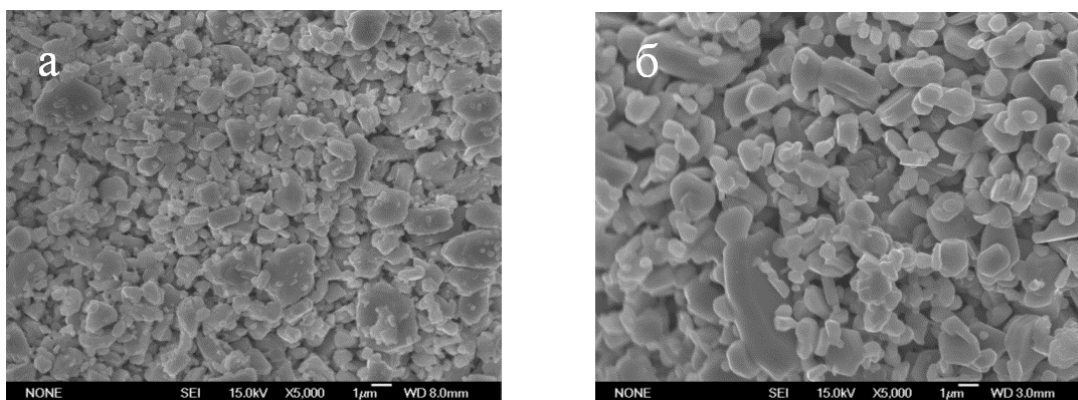


Рисунок 4 – Микрофотографии РЭМ после измельчения в течение 1 часа в высокоэнергетической мельнице АГО-2У (а), в низкоэнергетической мельнице САНД-1 (б)

Было показано, что исходный порошок гексаферрита стронция не имеющий способности текстурироваться в магнитном поле, в виду хаотической ориентировки зерен в частицах порошка, после обработки в мельнице САНД-1 начинает текстурироваться при наложении магнитного поля, что подтверждает рентгеноструктурный анализ и измерение магнитных свойств КМП<sup>1</sup> образцов (см. рисунки 5,6).

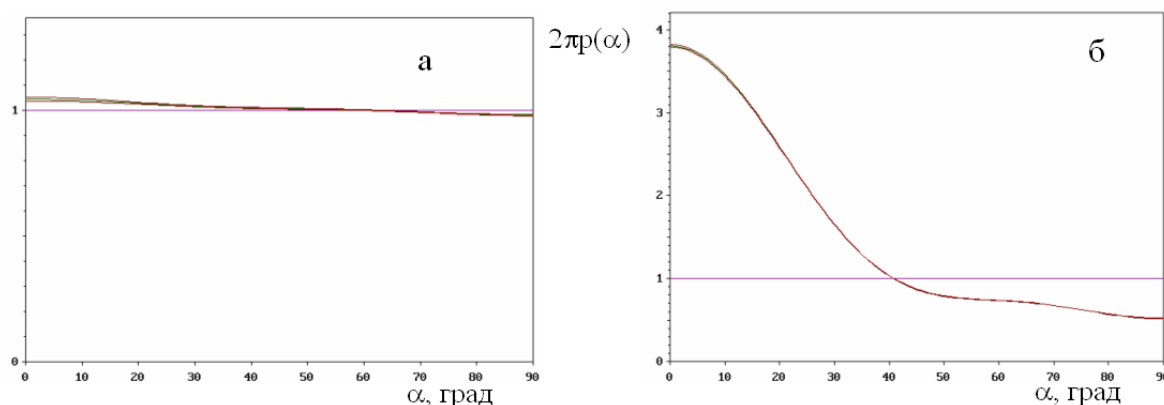


Рисунок 5 – Полусная плотность (001) КМП образцов, изготовленного из порошка в исходном состоянии (а) и порошка, измельченного в течение 1 часа (б)

<sup>1</sup> Такие образцы изготавливались компактированием с наложением магнитного поля



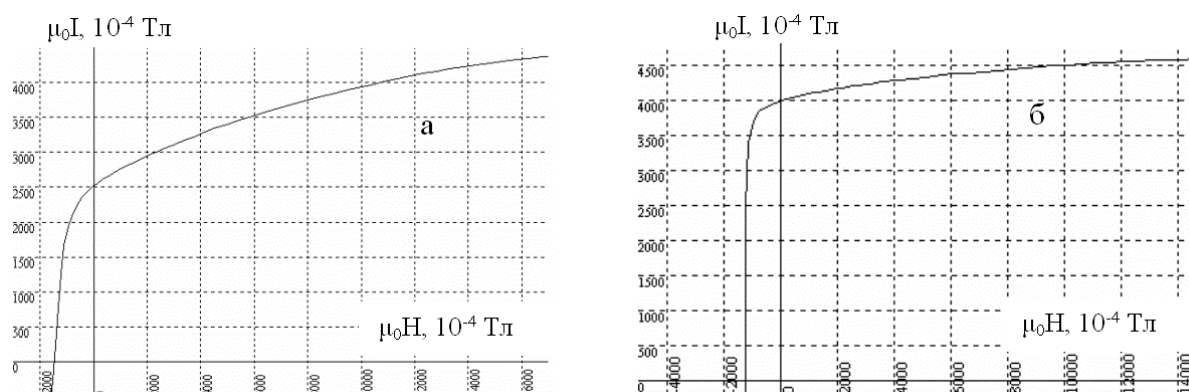


Рисунок 6 – Кривые размагничивания КМП порошков исходного (а) и после измельчения в течение 1 часа (б)

Из рисунка 5(а) видно, что полюсная плотность для нормалей к плоскости  $\{001\}$ , т.е. для осей типа  $\langle 001 \rangle$ ,  $2\pi r(\alpha)$  ( $\alpha$ -угол разориентации осей  $\langle 001 \rangle$  относительно нормали к поверхности образца) в образце, полученном компактированием в магнитном поле исходного порошка, практически равна единице, что соответствует отсутствию у образца текстуры. Это так же подтверждается анализом кривой размагничивания этого образца. Как видно из рисунка 6(а) остаточная намагниченность составляет приблизительно половину от намагниченности насыщения гексаферрита стронция ( $\mu_0 I_s \approx 0,48$  Тл), что соответствует изотропной структуре образца.

В тоже время функция  $2\pi r(\alpha)$  для образца, полученного компактированием порошка, измельченного в низкоэнергетической мельнице в течение 1 часа, при  $\alpha=0^\circ$  заметно больше единицы, а остаточная намагниченность КМП образца в 1,6 раза выше, чем у изотропного., т.е. у измельченных порошков появляется способность ориентироваться осью легкого намагничивания  $\langle 001 \rangle$  вдоль направления магнитного поля. Способность к текстурованию в магнитном поле можно объяснить преимущественной монокристаллической структурой частиц порошка образующихся после измельчения.

Обработка порошка в низкоэнергетической мельнице, вследствие отсутствия фазовых превращений, не приводит к заметному изменению его магнитных свойств.

## 3.2 Структура и магнитные свойства измельченного порошка $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ после отжига

### 3.2.1 Изохронные отжиги при разных температурах порошков, измельченных в мельнице АГО-2У

Для восстановления кристаллической структуры образцов, подвергнутых часовому измельчению в высокоэнергетической мельнице, были проведены серии кристаллизационных отжигов продолжительностью 1 ч. при 750-1100 °С.

Уже после отжига при 750 °С на дифрактограммах не обнаруживается аморфное гало, из чего можно сделать вывод о полной кристаллизации аморфной фазы. В качестве примера, на рисунке 7 приведена дифрактограмма отожженного при 950 °С порошка.

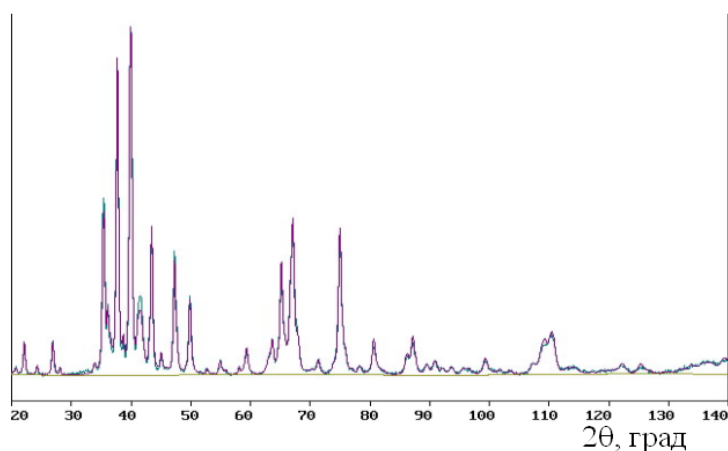


Рисунок 7 - Дифрактограмма после часового отжига при 950 °С.

Фаза  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  после отжига имела нанокристаллическую структуру: средний размер кристаллитов этой фазы после отжига при 1000 °С, определенный по уширению рентгеновских линий, составлял  $\langle D \rangle = 150\text{-}200$  нм. Согласно данным высокоразрешающей растровой электронной микроскопии средний размер кристаллитов в порошке был равен  $(186 \pm 19)$  нм, что с учетом погрешности измерений хорошо совпадает с данными рентгеноструктурного анализа. Микрофотографии частицы порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , после отжига при 1000 °С, полученные методом высокоразрешающей растровой микроскопии, приведены на рисунке 8. Хорошо видны отдельные кристаллиты  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , из которых состоит «макрочастица».

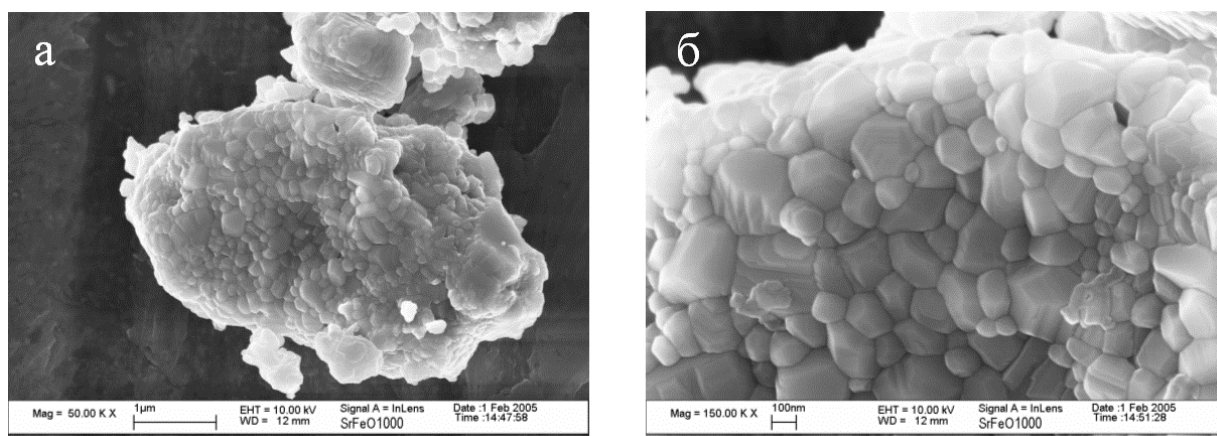


Рисунок 8 - Микрофотография частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ :

а- x50000; б- x150000

В результате отжига увеличиваются магнитные свойства измельченных порошков. Высокая коэрцитивная сила ( $\mu_0 \cdot H_{ci} \approx 0,40-0,43$  Тл) и хорошая остаточная намагниченность ( $\mu_0 \cdot I_r \approx 0,24$  Тл) были достигнуты после отжига при 900-1000 °С. Значения этих свойств в данном температурном интервале с учетом погрешности измерений практически не зависели от температуры отжига. Высокая коэрцитивная сила может быть объяснена, прежде всего, формированием нанокристаллической структуры гексаферрита стронция  $SrFe_{12}O_{19}$  с размером кристаллитов меньшим критического размера однодоменной частицы (около 500 нм), что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. Из этого можно предположить, что существенным становится процесс перемангничивания однодоменных частиц. Отметим, что спеченные магниты  $SrFe_{12}O_{19}$ , изготовленные по традиционной технологии порошковой металлургии, имеют коэрцитивную силу не выше 0,3-0,35 Тл, что в 1,2-1,4 раза ниже, чем достигнутые в настоящей работе. И так же отметим, что порошок  $SrFe_{12}O_{19}$  в исходном состоянии имел коэрцитивную силу почти в 3 раза более низкую, чем значение, характерное для отожженного порошка с нанокристаллической структурой.

Зависимость магнитных свойств от температуры отжига представлена на рисунке 9.

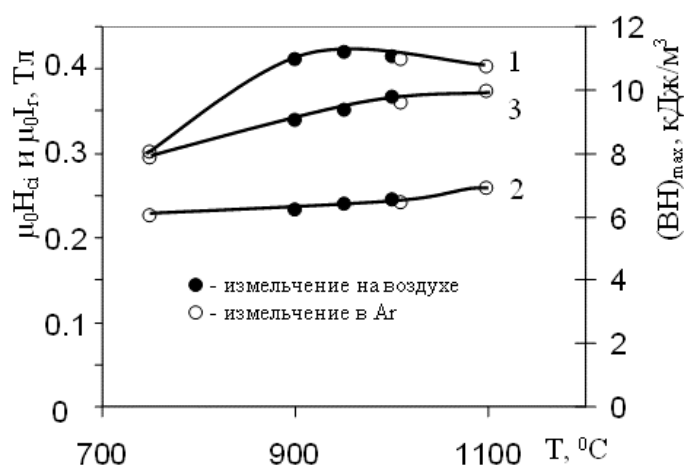


Рисунок 9 - Зависимость магнитных свойств от температуры отжига:

$\mu_0 H_{ci}$  (1),  $\mu_0 I_r$  (2),  $(BH)_{max}$  (3)

Видно, что коэрцитивная сила в зависимости от температуры отжига изменялась по кривой с максимумом. Такое поведение может быть объяснено улучшением кристаллической структуры (уменьшением микродеформации решетки, в частности) с одной стороны, и, с другой, ростом кристаллитов при повышении температуры. Также из рисунка 9, магнитные свойства порошка практически не зависели от атмосферы, в которой проводилось измельчения. Это объясняется тем, что структурное состояние порошков, измельченных на воздухе и в атмосфере аргона, после отжига было практически идентичным.

### 3.2.2 Изотермические отжиги различной продолжительности порошков, измельченных в мельнице АГО-2У

Для изучения кинетики отжига были проведены серии отжигов образцов, подвергнутых часовому измельчению в атмосфере воздуха, при температуре 950 °С продолжительностью 10-240 мин.

Отжиг измельченных образцов приводит к распаду аморфной фазы на  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и небольшого количества  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Формируются нанокристаллиты  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с размером около 100-200 нм. С увеличением времени отжига растет количество фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , и происходит уменьшение объемной доли фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Образцы, подвергнутые отжигам от часа и более, состоят из одной фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

По данным рентгеноструктурного анализа, с увеличением продолжительности отжига происходит рост среднего размера кристаллитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , однако, он не превышает критический размер однодоменной частицы этой фазы, составляющий, по различным оценкам, около 500 нм.

В результате отжига происходит резкое увеличение магнитных свойств порошков. У образцов со временем отжига от часа и более коэрцитивная сила с учетом погрешности измерений практически одинакова и составляет  $\mu_0 H_{ci} = 0,40-0,42$  Тл. Максимальная коэрцитивная сила, которую удалось получить измельчением порошка гексаферрита стронция в высокоэнергетической мельнице АГО-2У и последующими отжигами составила величину  $\mu_0 H_{ci} = 0,45$  Тл. Изменение магнитных свойств при изменении времени отжига при 950 °С приведено на рисунке 10.

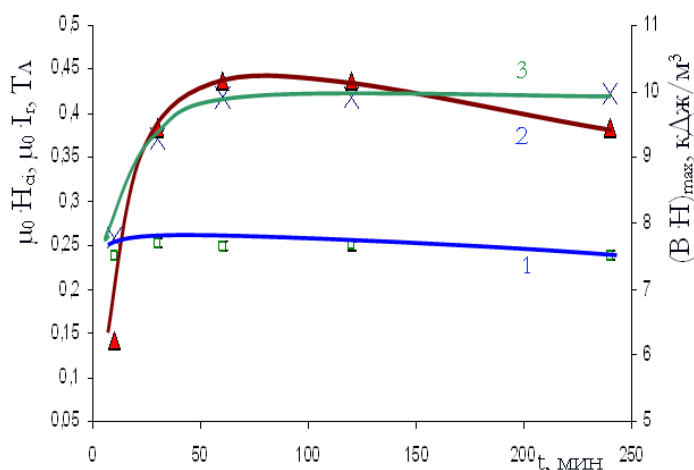


Рисунок 10 - Зависимость магнитных свойств порошков от продолжительности отжига при 950° С, 1 –  $\mu_0 \cdot I_r$ ; 2 –  $(B \cdot H)_{max}$ ; 3 –  $\mu_0 \cdot H_{ci}$

Из рисунка 10 видно, что наиболее резкий рост коэрцитивной силы и магнитной энергии происходит в первый час отжига, значения магнитных свойств при отжиге в течение 60 – 120 мин в пределах погрешностей измерения практически одинаковы, а при  $t = 240$  мин наблюдается небольшое снижение величин  $4\pi I_r$  и  $(BH)_{max}$ .

### 3.2.3 Структура и магнитные свойства сплава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , измельченного в мельнице САНД-1, после высокотемпературного отжига

После измельчения порошков гексаферрита стронция в мельнице САНД-1 так же была проведена серия высокотемпературных отжигов ( $T=1000^\circ\text{C}$ ) в течение разного времени (10 мин – 4 ч). В результате отжиг привел к формированию фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с нанокристаллической структурой и очень низким значением микродеформации решетки. Размеры кристаллитов превосходят граничные значения, которые можно получить из уширения рентгеновских линий, но при этом остаются по данным РЭМ на уровне  $\langle D \rangle \sim 0,1$  мкм. Все это говорит о том, что в процессе отжига происходят процессы рекристаллизации измельченных в мельнице порошков. В результате отжига происходит увеличение коэрцитивной силы и вследствие этого энергетического произведения. На рисунке 11 представлен график зависимости магнитотвердых свойств порошка от времени отжига. После 4 часов отжига коэрцитивная сила достигает значений ( $\mu_0 \cdot H_{ci} = 0,41$  Тл) характерных для наносостояния полученного путем обработки в высокоэнергетической мельнице и последующего отжига. Это позволяет сделать предположение о схожести сформированных наноструктур.

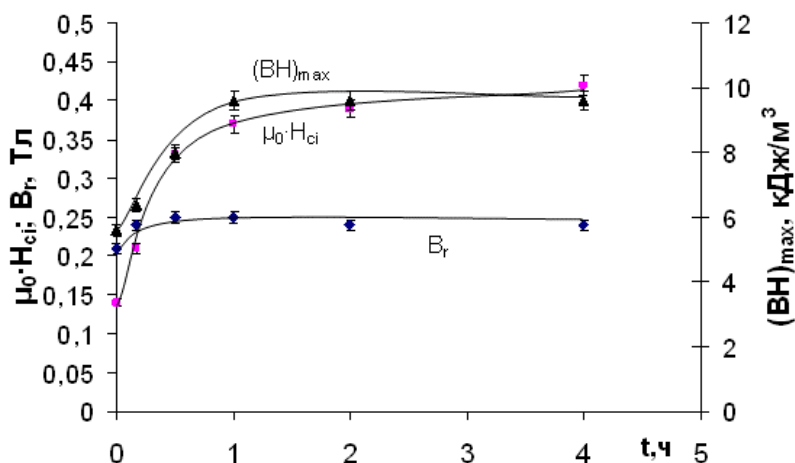


Рисунок 11 - График зависимости магнитотвердых свойств порошка от времени отжига

К сожалению, высокотемпературный отжиг привел к разрушению способности порошка текстурироваться в магнитном поле. Остаточная намагниченность КМП порошков составляла приблизительно половину от намагниченности насыщения, что так же говорит о хаотической ориентации образующихся в процессе рекристаллизации в частицах порошка кристаллитов.

### 3.2.4 Структура и магнитные свойства сплава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , измельченного в мельнице САНД-1, после ступенчатого отжига

Для повышения коэрцитивной силы порошков гексаферрита стронция и одновременно сохранения способности этих порошков текстурироваться в магнитном поле измельченный порошок подвергли ступенчатому отжигу.

Ступенчатый отжиг включал в себя низкотемпературную ступень, отжиг на которой проводился в магнитном поле при различных температурах, и высокотемпературную. Режим данной обработки подробно описан в Ноу Хау № 266-220-2007 ОИС «Способ повышения магнитотвердых свойств порошков соединения  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ». Для сравнения также проводился ступенчатый отжиг, на низкотемпературной ступени которого, не использовалось магнитное поле.

Ступенчатый отжиг, как с магнитным полем, так и без него привел к формированию гексаферрита стронция с нанокристаллической структурой (см. рисунок 12), размер кристаллитов порядка 100 нм. Кроме того, отжиг привел к низким значениям микродеформации решетки фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

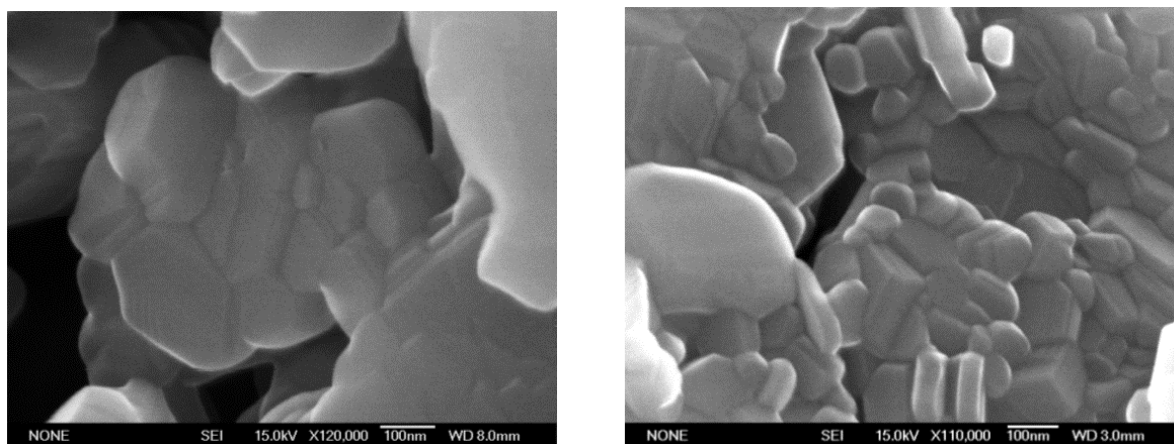


Рисунок 12 – Микрофотографии порошка после ступенчатого отжига

Ступенчатый отжиг в магнитном поле позволил повысить коэрцитивную силу до значений характерных для наносостояния ( $\mu_0 H_{ci} \approx 0,4$  Тл), полученного ранее. На рисунке 13 представлены кривые размагничивания порошков, изготовленных компактированием в магнитном поле, отожженных с применением магнитного поля при низкотемпературном отжиге и без него.

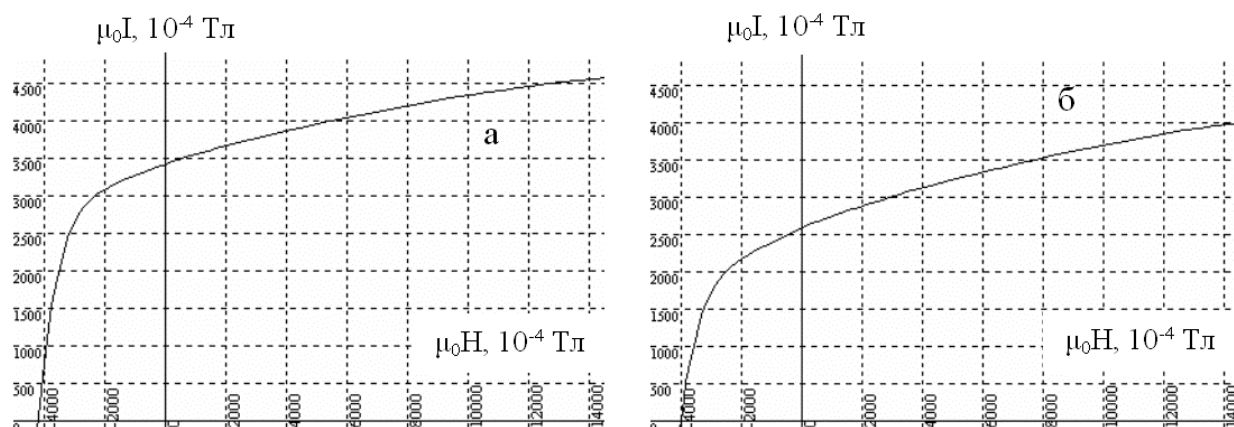


Рисунок 13 – Кривые размагничивания порошков, изготовленных компактированием в магнитном поле, после ступенчатого отжига с применением магнитного поля (а) и без него (б)

Видно, что при сохранении коэрцитивной силы около  $\mu_0 H_{ci} \approx 0,4$  Тл остаточная намагниченность образца, отожженного в магнитном поле, заметно увеличилась по сравнению с изотропным состоянием (приблизительно в 1,4 раза). Напомним, что порошок в исходном состоянии (до каких-либо обработок) имел  $\mu_0 \cdot I_r \approx 0,25$  Тл, т.е. по сравнению с исходным состоянием двухступенчатый отжиг с применением магнитного поля позволил повысить остаточную намагниченность приблизительно в 1,4 раза. При этом, как видно из рисунка 14 коэрцитивная сила не зависела от температуры низкотемпературной ступени.

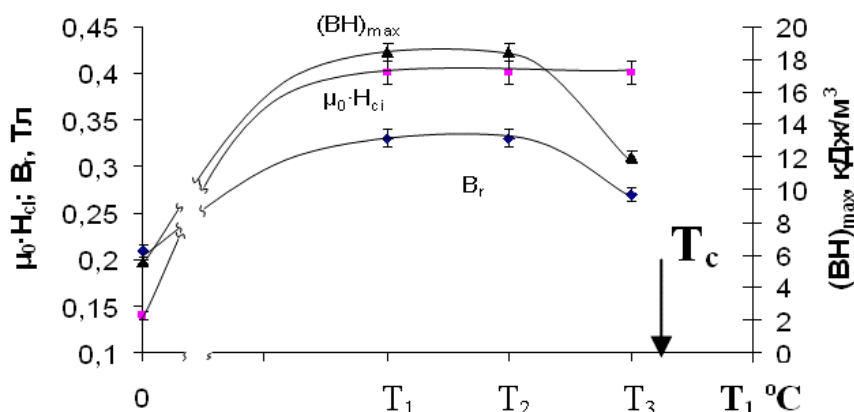


Рисунок 14 – График зависимости магнитотвердых свойств КМП образцов порошка от температуры низкотемпературного отжига

В то же время ступенчатый отжиг позволил сохранить способность порошка гексаферрита стронция ориентироваться осью легкого намагничивания  $\langle 001 \rangle$  вдоль направления магнитного поля. Это явление подтверждается не только данными магнитных измерений, но и результатами рентгеновского текстурного анализа. В результате можно сделать вывод об анизотропной ориентации возникающих при рекристаллизации кристаллитов в частице.

Способность порошка текстуроваться в магнитном поле разрушается, если низкотемпературную ступень отжига проводить без приложения магнитного поля, что позволяет сделать вывод о сильном влиянии магнитного поля на формирование структуры порошка после отжига. Из рисунка 14 также видно, что при приближении температуры низкотемпературного отжига к температуре Кюри ( $T_c$ ) значения остаточной намагниченности уменьшаются, т.е. совершенство формируемой текстуры снижается. Это свидетельствует о важной роли магнитного взаимодействия порошка с внешним магнитным полем при отжиге.

Наилучшее сочетание магнитотвердых свойств, полученное в порошке гексаферрита стронция представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Наилучшее сочетание магнитотвердых свойств порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

$\mu_0 \cdot H_{ci}$ , Тл	$\mu_0 \cdot I_r$ , Тл	$\mu_0 \cdot I$ , Тл (в поле 2 Тл)	$(B \cdot H)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>
0,42	0,34	0,48	18,4

В конечном итоге можно сделать вывод, что предложенный метод повышает коэрцитивную силу порошка по сравнению с исходным состоянием приблизительно в 2,7 раза, остаточную намагниченность в 1,4 раза и магнитное произведение в 2,2 раза.

## ВЫВОДЫ

На основании комплексных исследований структуры и магнитных свойств порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  впервые установлено, что:

1. Кратковременное измельчение крупнокристаллического порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в мельнице позволяет получить в кристаллическом состоянии порошок стронциевого гексаферрита с размером  $d \sim 0,1\text{-}1$  мкм, характеризующиеся малыми размерами ОКР и высоким уровнем микродеформации решетки. При этом выявлено различное влияние энергонапряженности помола на фазовый состав, структуру и магнитные свойства порошка:

- Обработка в высокоэнергетической мельнице АГО-2У приводит к образованию аморфной фазы, содержание которой увеличивается с продолжительностью помола. В результате образования этой фазы магнитотвердые свойства порошка снижаются.
- При помоле в низкоэнергетической мельнице САНД-1 образование аморфной фазы не наблюдается, формируются частицы гексаферрита стронция в монокристаллическом состоянии, так как при наложении магнитного поля частицы порошка ориентируются осью  $c$  (направление  $\langle 001 \rangle$ ) вдоль вектора напряженности магнитного поля. В результате низкоэнергетического помола магнитотвердые свойства нетекстурованного порошка практически не изменяются.

2. Высокотемпературный отжиг измельченного порошка приводит к увеличению коэрцитивной силы, что обусловлено формированием нанокристаллической структуры с низким уровнем микродеформации решетки. Полученные при такой обработке порошки не склонны к текстурованию в магнитном поле, из-за формирования в частицах порошка хаотически ориентированных нанокристаллитов гексаферрита стронция. При этом:



- в порошке, измельченном в высокоэнергетической мельнице, такая структура образуется за счет кристаллизации аморфной фазы и рекристаллизации деформированных кристаллитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Это ведет к повышению коэрцитивной силы ( $\mu_0 H_{ci}$ ) до 0,42 - 0,45 Тл (при размере кристаллитов 130-150 нм), что приблизительно в 3 раза выше, чем у порошков, получаемых традиционной технологией порошковой металлургии. Причем зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига имеет экстремальный характер.
- в порошке измельченном в низкоэнергетической мельнице, такая структура образуется лишь за счет рекристаллизации деформированных кристаллитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и этим можно объяснить увеличение коэрцитивной силы порошков в результате отжига до 0,40- 0,42 Тл, что сравнимо с результатами достигнутых ранее на порошках полученных с помощью высокоэнергетического измельчения и отжига.

3. Двухступенчатая термообработка порошка, измельченного в низкоэнергетической мельнице, включающая низкотемпературный отжиг в магнитном поле и последующий высокотемпературный отжиг, позволяет получить гексаферрит стронция с нанокристаллической структурой, что обуславливает высокое значение коэрцитивной силы (около 0,4 Тл). При этом частицы отожженного порошка текстуруются в магнитном поле, что позволяет заметно увеличить остаточную индукцию (в 1,4 раза) и магнитное произведение (в 1,8 раз) по сравнению с изотропной нанокристаллической структурой. Последнее можно объяснить анизотропной ориентацией формирующихся в частицах порошка нанокристаллитов фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Этот эффект не наблюдается, если низкотемпературный отжиг проводится без наложения магнитного поля. Такой отжиг приводит к формированию частиц не склонных к текстуированию в магнитном поле.

4. Значения среднего размера нанокристаллитов гексаферрита стронция, определенные из анализа уширения рентгеновских линий и полученные по данным высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, с учетом погрешности измерений хорошо согласуются друг с другом, что дает возможность использовать более простой в реализации метод рентгеноструктурного анализа для контроля размера кристаллитов в порошках гексаферрита стронция с нанокристаллической структурой.

#### **Основные положения диссертационной работы отражены в следующих публикациях:**

1. Кетов С.В., Ягодкин Ю.Д., Лебедь А.Л., Лосев С.Е. Структура и свойства нанокристаллического сплава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученного механохимической обработкой // Тез. докл. 1-ой Всероссийск. конф. по наноматериалам «НАНО-2004», 16-17 дек. 2004.-М.:ИМЕТ, 2004, с.127
2. Ketov S.V., Yagodkin Yu.D., Lebed A.L., Chernopyatova Yu.V., Khlopkov K. Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  Alloy Produced by High Energy Ball Milling and Annealing //

Book of Abstract. Moscow International Symposium of Magnetism (MISM) 25-30 June 2005, Moscow, MSU, 2005, p. 673

3. Ketov S.V., Yagodkin Yu.D., Lebed A.L., Chernopyatova Yu.V., Khlopkov K. Structure and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  alloy produced by high-energy ball milling and annealing // J. Magn. Magn. Mater.—2006.— Vol. 300, Issue 1, p. e479-e481

4. Кетов С.В., Ягодкин Ю.Д., Лебедь А.Л., Чернопятова Ю.В., Хлопков К. Получение и исследование нанокристаллического сплава Sr-Fe-O // Тез.докл. 15 междун. конф. по пост. магнитам, Суздаль 19-23 сент 2005 г., Возрождение, Москва, 2005, с.58

5. Кетов С.В., Ягодкин Ю.Д., Лебедь А.Л., Чернопятова Ю.В., Хлопков К. Структура и магнитные свойства порошков  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  после обработки в высокоэнергетической мельнице и отжига // Известия.ВУЗов Черная металлургия, 2006, №11, с. 44-46

6. Кетов С.В., Ягодкин Ю.Д., Лебедь А.Л. Гексаферрит стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученный механохимической обработкой // Тез.докл. Науч.-тех. конф., посвященной 100-летию со дня рождения Б.Г.Лившица и Я.С. Уманского, МИСиС 14 окт. 2005, Возрождение, Москва, 2005, с.48

7. Кетов С.В., Ягодкин Ю.Д., Формирование нанокристаллической структуры в порошках  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с целью повышения магнитных свойств// Тез.докл. 16 междун. конф. по пост. магнитам, Суздаль 17-22 сент 2007 г., Возрождение, Москва, 2007, с.154