

УДК 621.762

И.Д. Краев¹, В.А. Говоров², О.В. Попков¹,
Е.В. Филонова¹, Е.М. Шульдешов¹, Г.Ю. Юрков³

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ NiFe_2O_4 МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОМОЛА НА БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ ЗАМКНУТОГО КОНТУРА

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-24-30

Предложен способ получения тонкодисперсных ферритовых порошков. В основе метода лежит высокоэнергетический помол феррита с использованием бисерной мельницы замкнутого контура. Получены и охарактеризованы тонкодисперсные порошки феррита никеля с размером частиц ~100 нм. На основании дифрактометрических исследований показано, что в результате помола уменьшается дальний порядок в структуре частиц феррита. Исследовано изменение магнитных свойств порошков феррита никеля после помола на бисерной мельнице. Показано, что частицы порошков до и после помола демонстрируют гистерезис намагниченности и имеют преимущественно многодоменную магнитную структуру. Получаемые предложенным методом порошки ферритов могут быть использованы в качестве магнитных наполнителей в составе радиопоглощающих материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от действия ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: система типа шпинели, ферромагнетизм, высокодисперсные порошки, ферриты, бисерная мельница, магнитная проницаемость, радиопоглощающие материалы.

Here we present a method for production of ultrafine ferrite powders. The method is based on high energy milling in a closed loop bead mill. Ultrafine nickel ferrite powders with the average particle size on the order of 100 nm have been prepared and studied. Based on x-ray diffraction studies, the long range order in the ferrite phase was found to be disturbed after the milling. The change in magnetic properties of nickel ferrite powders after milling have been studied. The powder particles both before and after milling display magnetization hysteresis and mostly have a multi-domain magnetic structure. Ferrite powders prepared using the described method can be used as magnetic fillers in radar absorbing materials.

This work was done under the complex research program 15.3. «Materials and coatings for protection against EMI, impact, vibrational, acoustic and electrical exposure» («The strategic directions of development of materials and their processing technologies for the period till 2030») [1].

Keywords: spinel system, ferromagnetism, superfine powders, ferrite, bead mill, magnetic permeability, radar absorbing materials.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт» [National Research University «Moscow power engineering institute»]; e-mail: universe@mpei.ac.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук [Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baykova of Russian academy of sciences]; e-mail: imet@imet.ac.ru

Введение

В настоящее время разработка новых материалов для решения задач по электромагнитной совместимости ряда объектов становится весьма актуальной. Важную роль в этих областях приобретают материалы, эффективно поглощающие сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное излучение. Радиопоглощающие материалы (РПМ) СВЧ-диапа-

зона являются также незаменимыми в радиолокации и специальной технике. К наиболее важным характеристикам радиопоглощающих материалов относятся уровень поглощения или отражения электромагнитной волны, а также ширина рабочего диапазона (как правило – от 1 до 40 ГГц). Создание широкополосных поглотителей в настоящее время приобретает все большую актуальность [2, 3].

За рубежом интенсивно ведутся работы по созданию военной техники с противорадиолокационными покрытиями, в частности – в США по программе «Стелс». При создании радиопоглощающих материалов и покрытий необходимо стремиться выполнить два основных условия: согласование с внешним свободным пространством, т. е. пренебрежимо малое отражение от внешней поверхности, и максимальное поглощение энергии волны, прошедшей внутрь материала (покрытия).

Экспериментальные результаты и теоретические оценки показывают, что дальнейшее совершенствование и развитие помехозащищенности радиоаппаратуры в целом, а также повышение стабильности характеристик радиопоглощающих покрытий может быть достигнуто путем использования композиционных магнитных материалов на основе специальных наполнителей – диспергированных поликристаллических и аморфных ферромагнитных и суперпарамагнитных соединений различного химического состава [4].

К таким наполнителям можно отнести порошки металлов, металлических сплавов и соединений, аморфных и керамических материалов. Одним из наиболее важных требований к свойствам данных материалов является высокое значение магнитной проницаемости в широком диапазоне частот.

При создании радиотехнических наполнителей могут быть использованы сплавы редкоземельных металлов, такие как NdFeB, NdFeCoB, NdDyFeCoB и SmCo [5]. Процесс изготовления данных сплавов проводят в вакууме вследствие высокого окисления редкоземельных металлов. Недостатком данных материалов является низкая коррозионная стойкость, которая устраняется посредством нанесения защитных покрытий на основе меди, цинка, никеля и хрома. Легирование данных сплавов различными металлами ведет также к повышению их эксплуатационных характеристик [6, 7].

Наибольшее количество экспериментальных данных по магнитным свойствам аморфных сплавов получено при изучении сплавов переходных металлов с высоким содержанием металлоидов (10–30% (атомн.)). Для использования аморфных сплавов в качестве магнитомягких материалов они должны иметь достаточно высокую температуру Кюри, высокую максимальную магнитную проницаемость в малых полях, незначительную коэрцитивную силу, высокие индукцию насыщения и удельное электросопротивление. Температура Кюри аморфных сплавов обычно несколько ниже, чем кристаллических. По остальным свойствам аморфные материалы находятся на уровне лучших кристаллических магнитомягких сплавов или превосходят их. Электросопротивление аморфных сплавов в ~3 раза выше, чем кристаллических. Свойства аморфных сплавов можно

регулировать посредством отжига, в том числе в магнитном поле [8].

В настоящее время при создании радиопоглощающих материалов широко используются функциональные наполнители на основе металлов триады железа (Fe, Ni, Co) [9], их сплавов, а также различных ферритов. Известен ряд радиопоглощающих композиционных материалов, функциональными наполнителями которых являются ферриты различных составов [10]. Особое внимание в последнее время уделено созданию композитов на основе гексагональных ферритов [11]. Следует отметить, что на радиотехнические характеристики композита оказывает влияние не только химический состав наполнителя, но и его морфология [12]. В ряде случаев с целью уменьшения масштабов характеристик композита помимо магнитного наполнителя в его состав вводят диэлектрические частицы с омическими потерями. К наиболее перспективным наполнителям диэлектрического типа можно отнести графен и углеродсодержащие нанотрубки [13].

Основной составляющей частью ферритов является оксид железа. Известны три модификации оксида железа: α -Fe₂O₃ – антиферромагнитная; γ - и δ -Fe₂O₃ – обе ферритмагнитные. Температурный интервал перехода γ -Fe₂O₃ в α -Fe₂O₃ различен в зависимости от физико-химических свойств γ -Fe₂O₃ и состава примесей. Обычно промышленный оксид железа состоит из смеси α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃. Ферриты являются одним из представителей группы ферритмагнетиков [14].

Трудности получения ферритов с воспроизводимыми свойствами в основном связаны с самой природой этих материалов, являющихся фазами переменного состава. Многие свойства ферритов определяются не только соотношением основных компонентов, но и термодинамическими параметрами синтеза, важнейшими из которых являются температура и давление кислорода в газовой фазе [15, 16].

В последние годы интенсивно развиваются методы получения ферритовых порошков из твердых растворов солей и гидроксидов. В таких растворах, а также в продуктах их термического разложения ферритообразующие компоненты находятся в более высокой степени смешения, чем в системе, образованной из смеси солей. Существующие методы получения твердых растворов солей (гидроксидов) основаны на равновесной или неравновесной кристаллизации [17].

Известное развитие получили варианты керамического метода, в котором в качестве исходных сырьевых материалов используют смеси сульфатов, нитратов, карбонатов и гидроксидов, подвергаемых термическому разложению [18, 19]. При правильном выборе режима разложения (скорости и продолжительности нагрева) процессы образования оксидов и ферритизацию удастся совместить в сравнительно узком температурном интервале.

Широко распространен керамический метод получения ферритов из порошков оксидов металлов [20]. Степень ферритизации порошковой смеси существенно зависит от свойств исходных оксидов и условий механической гомогенизации. Однако данный метод имеет ряд недостатков: загрязнение смеси материалом мельницы при его истирании, гидратация оксидов, частичное их восстановление или окисление, наличие остаточной химической неоднородности однофазных продуктов твердофазного синтеза, которые приводят к флуктуациям физических свойств.

В данной работе предложен способ изготовления высокодисперсных порошков ферритов (на примере феррита никеля), позволяющий устранить вышеуказанные недостатки.

Материалы и методы

Для изготовления порошков феррита никеля использовали порошки оксида железа (III) ЧДА по ТУ2611-022-05761270–2002 со средним размером частиц 4,1 мкм и оксида никеля (II) ЧДА по ГОСТ 17607–72 со средним размером частиц 1,8 мкм.

Получение порошков феррита никеля NiFe_2O_4 включало три стадии: гомогенизацию смеси порошков оксидов железа и никеля, спекание порошков оксидов с образованием феррита и получение из образовавшегося продукта тонкодисперсных порошков феррита никеля.

Получение гомогенной смеси порошков оксидов железа (III) и никеля (II) происходило в водной среде с использованием бисерной мельницы Labstar 1 (производства компании Netzsch GmbH) в течение 3 ч при 1500 об/мин [21]. Такая операция необходима не только для равномерного перемешивания компонентов, но и для повышения их дисперсности. В качестве мелющих тел использовали бисер из оксида циркония размером 0,6–0,8 мм. После проведения бисерного помола полученную композицию высушивали при температуре 100°C в течение 2 ч.

Спекание смеси порошков оксидов происходило при температуре 1400°C в течение 4 ч в муфельной печи, после чего спеченную массу измельчали и помещали в планетарную мельницу PQ-N2 объемом 2 л с диаметром шаров 3 мм. Помол в планетарной мельнице происходил в течение 3 ч до получения фракционного состава порошка 5–10 мкм (фракция А).

Для получения более тонкодисперсного порошка феррита никеля (фракция В) проводили дальнейшее механическое измельчение порошка (фракция А) в среде бутилацетата с введенным в него некоторым количеством поверхностно-активного вещества (ПАВ) с использованием бисерной мельницы Labstar 1 производства компании Netzsch GmbH.

Для проведения рентгенофазового анализа и измерения магнитных характеристик полученно-

го феррита никеля фракций А и В соответствующие порошки вводили в силиконовый каучук марки СКТН-А, сшитый вулканизирующим агентом. Массовые доли порошков составили 1 (А1, В1) и 2% (по массе) (А2, В2). Дисперсию феррита никеля фракции В перемешивали с каучуком в ротационном испарителе типа Heidolph Hei-Var Advan в вакууме до полного исчезновения бутилацетата в смеси, после чего вулканизировали.

Размеры частиц в порошках определяли на основе анализа данных растровой электронной микроскопии. В ходе микроскопических исследований проводили качественный анализ и количественное определение геометрических параметров структуры на различных размерных уровнях при увеличении – от $\times 50$ до $\times 30000$. Исследования проводили с использованием растрового электронного микроскопа.

Размер частиц в дисперсии (фракция В) определяли методом динамического светорассеивания с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS производства компании Malvern в приближении сферической формы частиц.

Для определения принадлежности полученного порошка по фазовому составу к ферриту никеля проводили дифрактометрические исследования на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{ср}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 \approx 0,15418$ нм. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных PDF2 (powder diffraction file – база по порошковой рентгеновской дифракции) ICDD-2003. Проведены также дифрактометрические исследования исходных порошков оксидов железа (Fe_2O_3) и никеля (NiO).

Измерения магнитных характеристик образцов фракций А и В проводили с использованием SQUID-магнетометра – записаны кривые ZFC/FC (zero field cooled – охлажденный в нулевом поле/field cooled – охлажденный в поле); измерения проводили при нагреве с 10 до 300 К в поле 100 Э, охлаждение при FC-эксперименте – в поле 1000 Э, охлаждение при ZFC-эксперименте – в поле 0 Э. Записаны также кривые намагниченности $M(H)$ при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Как следует из приведенной на рис. 1 изобарической диаграммы состояния системы $\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, при температуре спекания исходных порошков оксидов (1400°C) данная система при молярном соотношении 1:1 представлена единственной фазой феррита со структурой типа шпинели.

Дифрактограммы порошков оксидов железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и никеля (NiO), а также феррита никеля (NiFe_2O_4) приведены на рис. 2.

Рентгеновские дифрактограммы порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO и NiFe_2O_4 соотнесены соответственно с записями по банку данных FDF2: 86-0550,

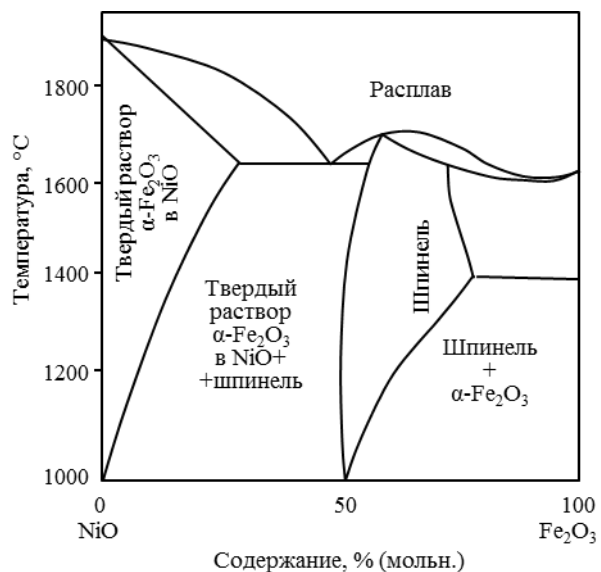


Рис. 1. Диаграмма состояния системы NiO–Fe₂O₃ [13]

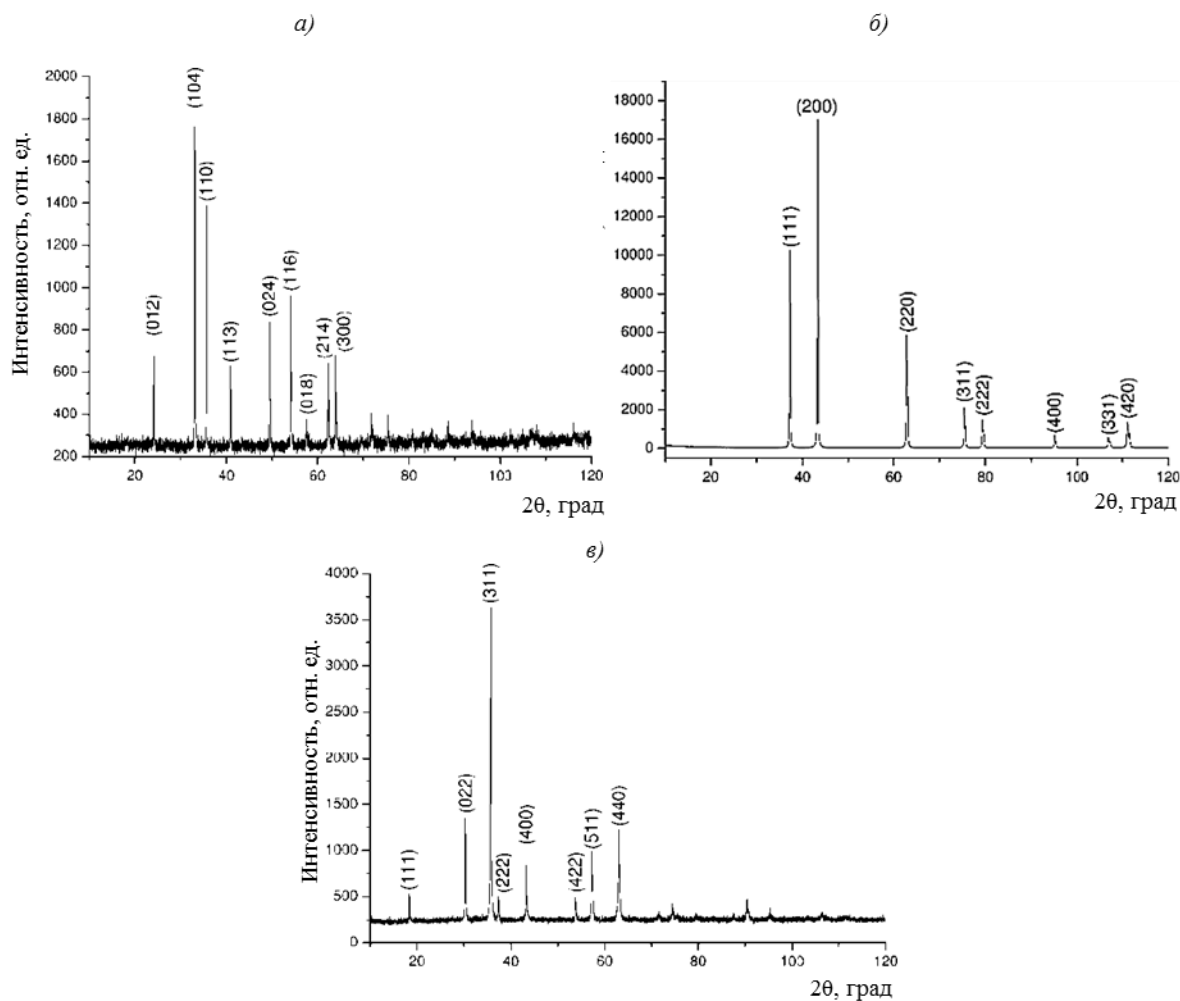


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков: а – оксида железа α-Fe₂O₃; б – оксида никеля NiO; в – феррита никеля NiFe₂O₄

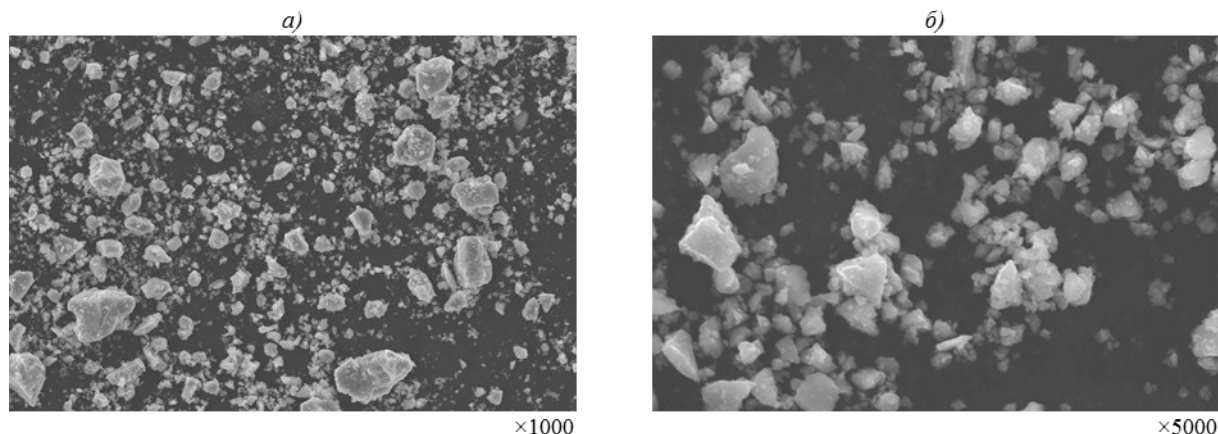


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии частиц порошка феррита никеля Fe_2NiO_4 со средним (по объему) размером частиц 2,4 мкм фракции А

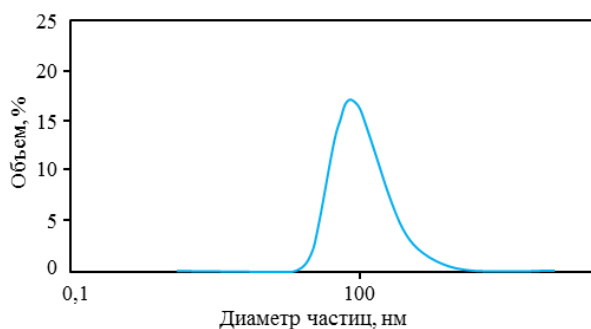


Рис. 4. Размерное распределение порошковых частиц феррита фракции В в объеме дисперсии

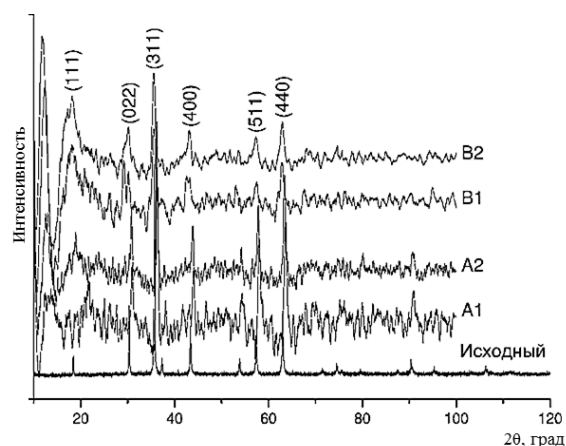


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы исходного и измельченных порошков феррита никеля фракций А и В

47-1049 и 80-0072. Различие между дифрактограммами исходных оксидов и феррита никеля носит характер, указывающий на полное превращение исходных оксидов в феррит никеля.

Микрофотографии частиц порошка феррита никеля представлены на рис. 3. Средний (по объему) размер частиц полученного порошка феррита никеля фракции А составил 2,4 мкм.

В результате бисерного помола получена дисперсия порошка феррита (фракция В), в которой средний размер частиц, согласно данным динамического светорассеяния, составил 100 нм. Содержание феррита никеля в полученной дисперсии составило 40% (по массе).

Объемное распределение частиц фракции В по размерам указано на рис. 4. На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы измельченных порошков феррита никеля после фильтрации и дифрактограмма исходного (немолотого) порошка феррита никеля.

Фильтрация включала два прохода фильтра Савицкого–Голея с разными параметрами: первый проход устранял гало, второй – высокока-

стотный шум. Видно, что на дифрактограммах молотых порошков остаются сравнительно узкие рефлексы феррита никеля, которые, однако, в той или иной мере сдвинуты (наиболее вероятная причина сдвига – побочный эффект фильтрации). Наблюдаемые рефлексы феррита никеля у образцов фракции В шире, чем у образцов фракции А, что указывает на меньший размер области когерентного рассеивания (ОКР) в образцах фракции В. Кроме того, интенсивность узких рефлексов, по сравнению с интенсивностью гало, у образцов фракции В ниже, чем у образцов фракции А, что свидетельствует о меньшем содержании в образцах фракции В частиц с дальним порядком в их структуре.

В таблице приведены экспериментально установленные магнитные свойства исследованных образцов. Существенный рост коэрцитивной силы при уменьшении размера частиц может быть обусловлен уменьшением размеров многодоменных частиц. Если бы в образцах преобладали однодоменные частицы, то при уменьшении размера частиц, наоборот, следовало бы ожидать

Коэрцитивная сила (H_c), остаточная намагниченность (M_r)
и намагниченность насыщения (M_s) исследованных порошков

Образец фракции	H_c , Э	M_r , эме/г	M_s при 10 кЭ, эме/г
A1	208	8,75	44,2
A2	201	7,36	39,6
B1	1032	10,24	20,1
B2	1036	11,07	22,1

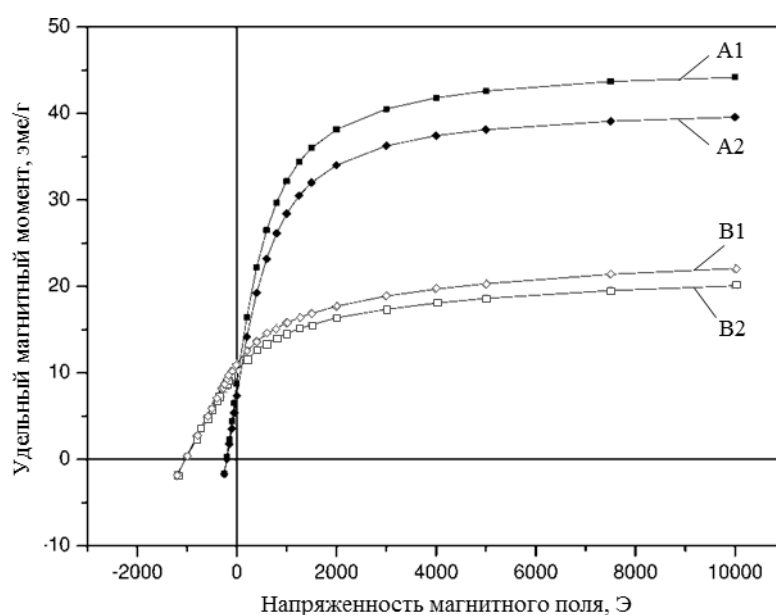


Рис. 6. Зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля для образцов фракций А и В

падения коэрцитивной силы. Таким образом, в образцах фракции А должны преобладать многодоменные частицы.

На рис. 6 приведены кривые намагниченности исследованных образцов в зависимости от напряженности магнитного поля. Образцы изначально намагничивали в поле 10 кЭ (соответствующая этому полю намагниченность условно принята за намагниченность насыщения).

В целом магнитные свойства образцов согласуются с уменьшением размеров частиц феррита никеля от фракции А к фракции В.

Заключения

Таким образом, применение метода высокоэнергетического помола на бисерной мельнице замкнутого контура с использованием мелющих тел, состоящих из оксида циркония, позволяет получать наноразмерные частицы (размер ~100 нм) порошка феррита никеля, имеющие неправильную форму. Частицы в получаемых порошках имеют преимущественно многодоменную магнитную структуру и демонстрируют гистерезис намагниченности. Дальнейший помол порошковой дисперсии сможет привести к значительному сокращению размеров частиц, что приведет к уменьшению количества доменов в их структуре.

Данные порошковые наполнители смогут найти широкое применение при создании полимерных композиционных материалов, обладающих радиотехническими свойствами. В зависимости от структуры ферритовых порошков изменяются их магнитные характеристики и, следовательно, радиотехнические свойства композиций на их основе. Подбор необходимых технологических режимов и ПАВ сможет обеспечить получение порошков требуемого химического состава и морфологии. Метод может быть эффективно масштабирован под крупнотоннажное производство порошков ферритов.

Благодарности

Особую благодарность коллектив авторов статьи выражает и.о. старшего научного сотрудника «Лаборатории металлофизических исследований» ФГУП «ВИАМ» П.Н. Медведеву за выполненный им рентгенофазовый анализ образцов порошков и старшему научному сотруднику кафедры МГУ «Физика низких температур» Е.А. Овченкову за проведение измерений статических магнитных свойств образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-38-20717 мол_а_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Латыпова А.Ф., Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2012. №8. С. 70–76.
3. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
4. Шнейдерман А.Я. Радиопоглощающие материалы: обзор // *Зарубежная радиоэлектроника*. 1965. №4. С. 115–135.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Зависимость свойств спеченных материалов системы Nd–Dy–Fe–Co–B от технологических параметров // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S2 (39). С. 24–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-24-29.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Чередниченко И.В., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Пискорский В.П. Влияние содержания меди на фазовый состав и магнитные свойства термостабильных спеченных магнитов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S2 (39). С. 11–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-11-19.
7. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Чабина Е.Б. Влияние церия и иттрия на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. №10. С. 25–29.
8. Митин Б.С., Васильев В.А. Порошковая металлургия аморфных и микрокристаллических материалов. М.: Металлургия, 1992. С. 128.
9. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-29-33.
10. Состав для поглощения электромагнитного излучения и способ получения состава: пат. 2247760 Рос. Федерация; опубл. 10.03.2005.
11. Серебрянников С.В., Румянцев П.А., Черкасов А.П., Еремцова Л.Л. Магнитодиэлектрические поглотители СВЧ-излучения на основе ферримагнитных соединений // *Электричество*. 2013. №11. С. 36–40.
12. Краев И.Д., Образцова Е.П., Юрков Г.Ю. Влияние морфологии магнитного наполнителя на радиопоглощающие характеристики композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 10–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-10-14.
13. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьяничик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №3 (39). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
14. Бабич Э.А., Улановский Б.М. Технология производства ферритов и радиокерамики. М.: Высшая школа, 1984. 224 с.
15. Стафеева В.С., Говоров В.А., Абакумов А.М. и др. Синтез и исследование твердых растворов $Zn_xCo_{2-2x}SnO_4$ со структурой шпинели // *Сб. тез. Междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2006»*. М., 2006. С. 139.
16. Кнотько А.В., Кирдянкин Д.И., Филимонов Д.С. Исследование возможности внутреннего окисления и восстановления в твердых растворах $MnFe_2O_4-NiFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4-ZnFe_2O_4$ // *Материаловедение*, 2009. №5. С. 12–22.
17. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
18. Миргород Ю.А., Борщ Н.А., Федосюк В.М., Юрков Г.Ю. Магнитные свойства наночастиц феррита никеля, полученных флотоэкстракционным методом // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 6. №12. С. 1375.
19. Карпова Т.С., Васильев В.Г., Владимирова Е.В., Носов А.П. Синтез феррошпинели $NiFe_2O_4$ методом термогидролиза и ее магнитные свойства // *Перспективные материалы*. 2011. №4. С. 18–23.
20. Шабельская Н.П., Михайличенко С.Н. Изучение условий формирования шпинелей в системе $NiO-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ // *Международный журнал экспериментального образования*. 2015. №3. С. 99–100.
21. Аксенов А.В., Васильев А.А., Швец А.А., Охотин В.Н. Применение ультратонкого измельчения при переработке минерального сырья // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. №2. С. 20–25.