

## **Влияние базового химического состава на свойства Ni-Zn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания**

**В.Г. Костишин<sup>1</sup>, В.Г. Андреев<sup>2</sup>, Д.Н. Читанов<sup>1</sup>, А.Н. Николаев<sup>2</sup>, А.С. Комлев<sup>1</sup>, А.Ю. Адамцов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049, Москва, Ленинский проспект, 4 ([drvkgkostishyn@mail.ru](mailto:drvkgkostishyn@mail.ru))

<sup>2</sup> Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий, 442540, г. Кузнецк, Пензенской области, ул. Маяковского, 57 а ([kiiut@mail.ru](mailto:kiiut@mail.ru))

### **Введение**

На сегодняшний день основным методом серийного производства современных функциональных материалов различного назначения является керамическая технология. При изготовлении многокомпонентных оксидных соединений с использованием керамической технологии трудно достичь высокой однородности химического состава. Для активации смеси исходных компонентов и повышения ее однородности используются химические (соосаждение солей или гидроокисей, распылительная сушка, криохимия) и физические (механо-химический, микроволновой, ультразвуковой) методы.

В последние годы все больший интерес исследователей вызывает метод синтеза керамических материалов воздействием мощного потока ускоренных электронов - радиационно-термический метод [1], заключающийся в нагреве смеси исходных компонентов или прессовок из них пучками высокоэнергетических электронов без привлечения сторонних источников теплоты [2].

Преимущества радиационно-термического метода (одновременного воздействия радиации и температуры) заключаются в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородности нагрева материала по всему объему [3].

Имеющиеся на сегодняшний день типы ускорителей электронов с  $E=0,01-13$  МэВ позволяют нагревать твердые тела до температуры их плавления [4].

В данной работе показана возможность получения никель-цинковых ферритов марки 2000НН радиационно-термическим спеканием.

### **Технология получения объектов исследования и методики экспериментальных исследований**

Ni-Zn ферриты марки 2000НН получали радиационно-термическим спеканием следующим образом. Смесь исходных оксидов  $Fe_2O_3$ , NiO, CuO, ZnO после двухчасового измельчения в вибрационной мельнице М-200 прокаливали при температуре 910 °С на воздухе с целью получения ферритового порошка. Синтезированный порошок в течение 2 часов измельчали в вибрационной мельнице М-200 с введением дополнительно 1 % масс. легирующей добавки в виде тонкого порошка оксида висмута. Оксид висмута, как легкоплавкая добавка, активирует спекание, формируя легкоплавкую прослойку по границам зерен [5-8]. В измельченную шихту вводили связку в виде 10 %-го раствора поливинилового спирта с последующим гранулированием смеси протиркой через сетки 0,500 и 0,315 мм. Для повышения плотности сырых заготовок в состав связки вводили цитрат триэтаноламмония в качестве ПАВ. Из гранулированного порошка прессовали кольцевые заготовки  $K16 \times 7 \times 6$  под давлением 200 МПа. После сушки до влажности менее 0,5 % масс. сырые заготовки помещали в специально сконструированную ячейку радиационно-термического спекания (РТС) и подвергали радиационно-термической обработке (РТО) воздействием быстрых электронов (энергия электронов 4-6 МэВ, значение тока в импульсе 400-500 мА, частота следования импульсов 50-250 Гц). Температура образцов в процессе обработки контролировалась термопарой платина-платина-родий. С целью устранения в термопаре наводок от пучка электронов, использовался третий платиновый электрод, один конец которого был приварен к рабочему спаю, а противоположный заземлялся. В

процессе обработки образцы нагревали до температуры 1100-1200 °С и выдерживали при этой температуре 60-90 минут. В процессе нагрева осуществлялась изотермическая выдержка в течение 10-20 мин при температуре 820°С. Минимальное время РТ-спекания определялось исходя из обеспечения плотности феррита не менее 95 % от теоретической плотности.

Плотность заготовок определяли по их массе и объему. Определение относительного тангенса угла магнитных потерь кольцевых сердечников проводили путем измерения индуктивности и эффективного сопротивления переменному току катушки с сердечником [9], а также сопротивления постоянному току обмотки. Измерения проводили на частоте 100 МГц и напряженности магнитного поля  $H_{и}=0,8$  А/м и  $H_{и}=8$  А/м на приборе ЭМ18-5. Измерение начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$  кольцевых сердечников при частоте 100 МГц проводили на измерителе индуктивности Е7-9.

Измерения диэлектрической проницаемостей, коэффициента ослабления отраженного сигнала в диапазоне частот 0,3 ÷ 4900 МГц проводились на модифицированном лабораторном стенде на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи "Обзор-103", сопряженного с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Образцы помещали в коаксиальную измерительную ячейку сечением 16,00x6.95 мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом и включенную в режим измерения ослаблений (пропускания). Погрешность измерений составляла 7% с вероятностью 0,997.

Рентгенофазовый анализ объемных образцов проводился на дифрактометрах ДРОН-3М с  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением и графитовым монохроматором и «Гайгерфлекс» фирмы «Rigaku» [10]. В последнем случае в качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с железным анодом (рабочий ток – 25 мА, напряжение – 25 кВт). Длина волны излучения 0,193728 нм. При съемке образцов использовался фильтр из Mn. Фокусировка осуществлялась по методу Брэгга-Брентано с двумя щелями

Соллера. Измерения производились при комнатной температуре.

Элементный анализ всех полученных образцов проводили методом электронно-зондового рентгенолокального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 840 A (Япония) с системой анализа PGT IMIX при ускоряющем напряжении 20 кВ, время накопления сигнала 90 с, анализ проводили в 3-4 точках, затем полученные данные усреднялись.

### Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

В таблице 1 приведены данные по влиянию количества поверхностно-активного вещества (ПАВ) на плотность сырых кольцевых заготовок К16×7×6, полученных прессованием под давлением 200 МПа. Базовый состав феррита  $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$ . Как видно из данных, максимальная плотность достигается при введении 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония. Поэтому, в дальнейших экспериментах вводили в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония.

Таблица №1

Влияние ПАВ на плотность сырых заготовок Ni-Zn-ферритов марки 2000НН

№ п/п	ПАВ	Количество, % масс.	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
1	Без ПАВ	0	3104
2	Цитрат триэтаноламмония	0,1	3216
3	Цитрат триэтаноламмония	0,2	3346
4	Цитрат триэтаноламмония	0,3	3497
5	Цитрат триэтаноламмония	0,4	3489
6	Полиакрилат триэтаноламмония	0,1	3149
7	Полиакрилат триэтаноламмония	0,2	3238
8	Полиакрилат триэтаноламмония	0,3	3314
9	Полиакрилат триэтаноламмония	0,4	3334
10	Полиакрилат триэтаноламмония	0,6	3426
11	Полиакрилат	0,8	3439

	триэтаноламмония		
12	Полиакрилат триэтаноламмония	1,0	3447
13	Полиакрилат триэтаноламмония	1,2	3442

Всего было изготовлено 8 партий образцов, отличающихся базовым химическим составом.

На рис. 1 представлена характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2000 НН, полученного методом РТС. Анализ дифрактограммы позволяет сделать вывод, что синтезированным образцом является не что иное, как никель-цинковая феррошпинель.

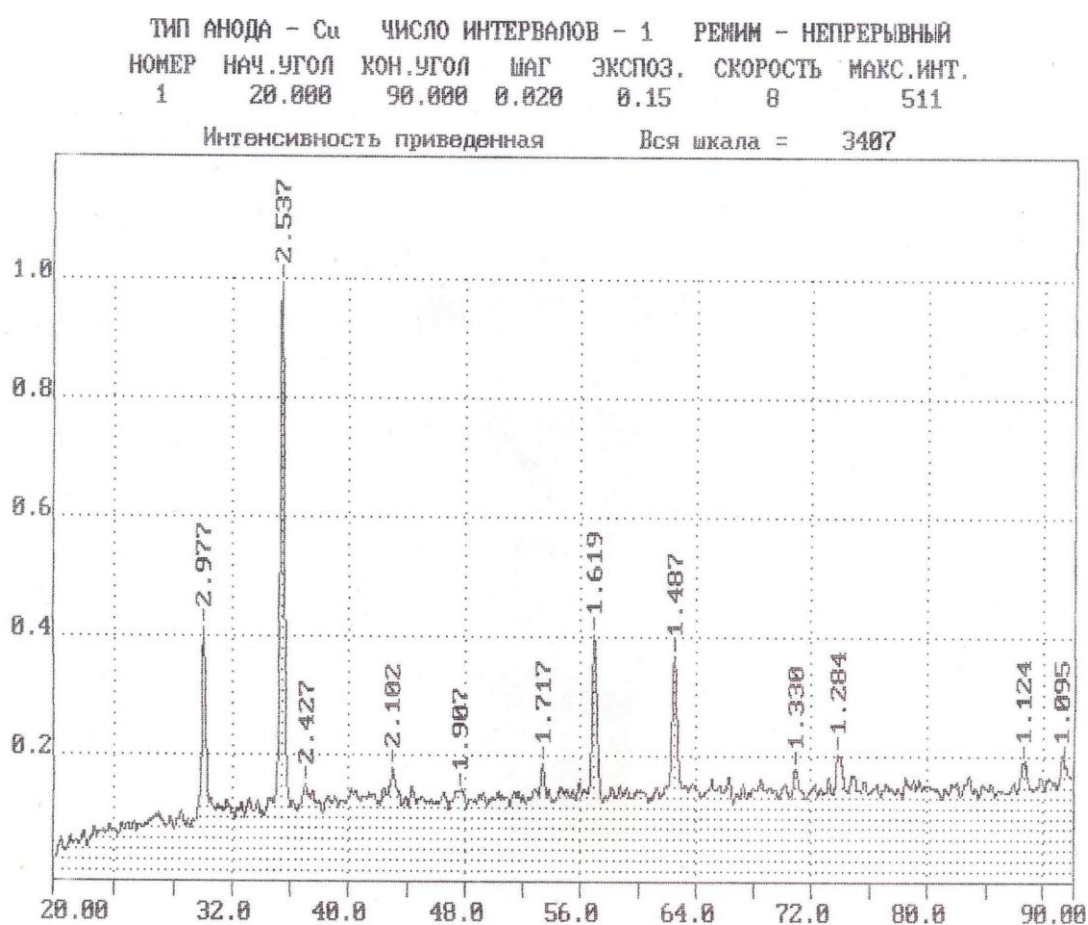


Рис. 1. – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2000 НН, полученного методом радиационно-термического спекания при температуре 1100 °С в течение 90 минут

Данные о влиянии базового состава на электромагнитные параметры приведены в таблице 2.

Влияние базового состава Ni-Zn - феррита на магнитную и диэлектрические проницаемости при частоте поля 10 МГц и коэффициент ослабления отраженного сигнала Котр

№ п/п	Состав феррита	$\mu_n$	$\text{tg}\delta/\mu_n \cdot 10^{-6}$ в поле		$\epsilon$	Коэффициент ослабления отраженного сигнала Котр, дБ при частоте поля	
			0,8 А/м	8А/м		10 МГц	30 МГц
1	$\text{Ni}_{0.37}\text{Zn}_{0.73}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_4$	1854	43	72	13	2,3	3,8
2	$\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.71}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$	1906	34	67	34	4,7	6,9
3	$\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1974	42	75	46	6,4	11,6
4	$\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_4$	2011	46	89	67	7,9	16,5
5	$\text{Ni}_{0.30}\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$	2089	54	101	95	10,4	18,3
6	$\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$	2114	67	124	119	13,6	19,8
7	$\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.63}\text{Fe}_{2.08}\text{O}_4$	2175	89	157	122	15,2	20,4
8	$\text{Ni}_{0.28}\text{Zn}_{0.62}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4$	2003	105	195	104	12,1	18,4

Как видно из данных таблицы, наименьшими потерями обладают изделия, изготовленные по составу №2, а наилучшими радиопоглощающими свойствами обладают изделия, изготовленные по составу № 7.

В таблице 3 приведены данные по влиянию количества вводимого в шихту  $\text{V}_2\text{O}_3$  на электромагнитные параметры.

Таблица № 3

Влияние количества вводимого в шихту  $\text{V}_2\text{O}_3$  на магнитную и диэлектрические проницаемости при частоте поля 10 МГц и коэффициент ослабления отраженного сигнала Котр

№ п/п	Состав феррита (табл.2)	$\text{V}_2\text{O}_3$ % масс.	$\mu_n$	$\text{tg}\delta/\mu_n \cdot 10^{-6}$ в поле		$\epsilon$	Коэффициент ослабления отраженного сигнала Котр, дБ при частоте поля	
				0,8 А/м	8А/м		10 МГц	30 МГц
1	№2	0,01	1915	29	61	15	3,8	5,7
2	№2	0,02	2021	24	56	43	5,2	8,7
3	№2	0,03	2186	25	64	59	8,7	12,6

4	№2	0,04	2107	36	89	67	7,9	16,5
5	№2	0,05	2098	51	94	103	11,4	20,5
6	№7	0,01	2003	49	115	118	12,8	21,2
7	№7	0,02	2111	62	124	123	14,9	21,8
8	№7	0,03	2175	89	157	129	17,2	22,4
9	№7	0,04	2133	100	185	134	19,1	22,5
10	№7	0,05	2103	114	196	133	18,1	21,7

Как видно из данных таблицы, наименьшими потерями обладают изделия, изготовленные по составу №2 с введением 0,02 % масс.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а наилучшими радиопоглощающими свойствами обладают изделия, изготовленные по составу № 7 с введением 0,04 % масс.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Механизм улучшения процесса спекания ферритовой керамики в присутствии оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  состоит в следующем. Оксид висмута является легкоплавкой добавкой и плавится уже при температуре немного выше 800 °С. При этом имеет место процесс спекания феррита с участием жидкой фазы. С участием жидкой фазы процесс спекания проходит интенсивнее.

Увеличение диэлектрической проницаемости в партиях с избыточным содержанием оксида железа сверх стехиометрии можно объяснить увеличением содержания ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в феррите. В результате повышается электропроводность феррита при сохранении диэлектрических свойств границ зерен, приводящее к увеличению диэлектрической проницаемости феррита [3].

### **Заключение**

Проведенные исследования подтвердили эффективность радиационно-термического спекания Ni-Zn-ферритов.

Базовые составы с небольшим недостатком по оксиду железа относительно стехиометрического состава обеспечивают низкий уровень потерь. А составы с избытком оксида железа сверх стехиометрии обеспечивают высокий уровень радиопоглощения в области частот 10-30 МГц. Для увеличения уровня параметров в ферритах представляется также целесообразным использование в качестве ПАВ цитрата триэтаноламмония,

повышающей плотность заготовок и легирование легкоплавкой добавкой  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , активирующей процессы массопереноса при спекании.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.513.11.0054 от 20 марта 2013 г. «Разработка научно-технических основ высокоэффективной радиационно-термической технологии получения магнитомягкой ферритовой керамики для радиоэлектроники, приборостроения и радиопоглощающих покрытий»

### **Литература:**

1. Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. Synthesis and magnetic properties of  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  powders by a sol-gel process [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. – V. 290-29. – P. 1551-1554.
2. Гальцева О.В. Твердофазный синтез литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.17.11: Томск, 2009. – 157 с.
3. Васендина Е.А. Радиационно-термический синтез легированных литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.17.11: Томск, 2011. – 169 с.
4. Гынгазов С.А. Радиационно-термическая активация диффузионного массопереноса в оксидной керамике [Текст]: дис. докт. техн. наук: 05.17.11: Томск, 2011. – 241 с.
5. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Бибииков С.Б., Подгорная С.В., Морченко А.Т. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель-цинковых ферритов [Текст] // Известия вузов. Материалы электронной техники, 2010. – № 4. – С.18-22.
6. Курочка П.Н., Гаврилов А.В. Соотношение размера частиц в полидисперсных структурах как первый шаг к оптимизации составов композиционных вяжущих [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013, № 2. – Режим доступа:



<http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1596> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

7. Горелик С.С., Бабич Э.А., Летюк Л.М. Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации [Текст]: Монография / С.С. Горелик, Э.А. Бабич, Л.М. Летюк. – М: Metallurgia, 1984. – 111 с.

8. Анциферов В.Н., Летюк Л.М., Костишин В.Г., Андреев В.Г., Гончар А.В., Дубров А.Н., Сатин А.И. Проблемы порошкового материаловедения. Часть V. Технология производства порошковых ферритовых материалов [Текст]: Монография / В.Н. Анциферов, Л.М. Летюк, В.Г. Костишин и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 250 с.

9. Sattar A.A., El-Sayed H.M., and Agami W.R.. Physical and Magnetic Properties of Calcium-Substituted Li-Zn Ferrite [Текст] // Journal of Materials Engineering and Performance, 2007. – V. 16(5). – P.573-577.

10. Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Булатов М.В., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М. Термоактивационная токовая спектроскопия электрически активных центров в эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов  $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$  [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 4 (часть 2). – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1403> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.