
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.9

МИКРОСТРУКТУРА ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ СТРОНЦИЯ W-ТИПА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Марат Фатыхович Булатов, доктор физико-математических наук, профессор, проректор по инновациям и развитию наукоемкого бизнеса, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: bulatov_agu@mail.ru.

Алексей Владимирович Рыбаков, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел./факс (8512)49-41-57, e-mail: rybakov_alex@mail.ru.

С использованием криохимической технологии синтезированы гексагональные ферриты стронция W-типа. Основные проблемы, возникающие при синтезе подобных материалов по традиционной керамической технологии, связаны со сложностью получения однофазных материалов, что обусловлено близким соседством соединений различных структурных типов на фазовой диаграмме, а также необходимостью синтеза при довольно высоких температурах.

В качестве исходных солей для приготовления раствора были выбраны нитраты. Раствор в виде монодисперсного потока капель подвергался криокристаллизации и последующей сублимационной сушке. Методами рентгеновской дифрактометрии определены фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных образцов. Для исследования микроструктуры применяли метод сканирующей электронной микроскопии. Показано, что образование W-гексаферритов возможно во всей исследованной области составов $\text{SrNi}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$). Обнаружено, что при температуре 1100–1200 °C формируются пластинчатые частицы гексаферрита, которые при повышении температуры укрупняются в процессе рекристаллизации. Установлено влияние условий синтеза на размеры и морфологию частиц в порошках. Определены параметры кристаллической решетки образцов и установлена их зависимость от химического состава.

Ключевые слова: гексаферриты, криохимическая технология, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, сублимационная сушка, рентгеновская дифрактометрия.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEXAGONAL STRONTIUM FERRITE W-TYPE SYNTHESIZED USING CRYOCHEMICAL METHOD

Bulatov Marat F., Sc.D. (Physics and Mathematics), Professor, Vice Rector for Innovation and the development of high-tech business, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: bulatov_agu@mail.ru.

Rybakov Alexey V., lecturer of department, Astrakhan State University, 414056, Astrakhan, 20a Tatishchev st., tel./fax (8512)494157, e-mail: rybakov_alex@mail.ru.

W-type hexagonal strontium ferrites synthesized by using the cryochemical method. The main problems to preparing this compositions by traditionally ceramic method are difficult synthesis of single phase materials that the reason is neighborhood of different structure type in the phase diagram. As a source of salt for the preparation of the solution were chosen nitrates. Solution as a monodisperse stream of droplets subjected kryocrystallization and freeze-drying. The phase composition and crystal structure of the synthesized samples identified by X-ray diffraction. To study the microstructure we used scanning electron microscopy. It is shown that the formation of W-hexaferrite is possible in the entire range of compositions $\text{SrNi}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). It was found that at a temperature of 1100–1200 °C lamellar particles hexaferrite are formed, which become larger with increasing temperature in the process of recrystallization. The influence of synthesis conditions on the size and morphology of the particles in the powders are installed. Measured lattice parameters of samples and set their dependence on chemical composition.

Key words: hexaferrites, cryochemical method, scanning electronic microscopy, microstructure, freeze-drying, X-ray diffraction.

Гексагональные ферриты широко применяются для изготовления постоянных магнитов. Феррит-стронциевые магниты обеспечивают лучшие свойства по сравнению с магнитами на основе гексаферрита бария. Производство ферритовых стронциевых порошков экологически безопасно. Отходы технологических процессов, образующиеся в процессе производства, утилизируются.

Образцы синтезированных гексагональных ферритов стронция с использованием криохимической технологии отличаются меньшим размером частиц. Уменьшение размеров частиц приводит к существенному возрастанию влияния поверхности и приповерхностного слоя на магнитные характеристики материала: наблюдается увеличение коэрцитивной силы и магнитной энергии [2]. Улучшение магнитных характеристик позволит расширить применение ферритовых магнитов в тех областях, где они конкурируют с более дорогими и мощными магнитами на основе редкоземельных металлов. Уменьшение размеров частиц в ферритовом порошке позволит, например, эффективнее использовать его для метода магнитопорошковой дефектоскопии.

Показано, что уменьшение частиц до субмикронных и наноразмерных приводит к существенному возрастанию влияния поверхности и приповерхностного слоя на магнитные характеристики ультрадисперсного магнетика. При этом выявлена связь между размерами кристаллитов порошковых материалов и состоянием их поверхности со статическими магнитными свойствами: намагниченностью насыщения, полями анизотропии, температурами переходов в неупорядоченное состояние [4].

Основные проблемы, возникающие при синтезе подобных материалов по традиционной керамической технологии, связаны со сложностью получения однофазных материалов, что обусловлено близким соседством соединений различных структурных типов на тройной диаграмме, а также необходимостью синтеза при довольно высоких температурах (свыше 1300 °C для структуры типа W) [5].

Материалы и методика исследования

Синтез образцов гексагональных ферритов W-типа проводился с использованием криохимической технологии. При криохимическом способе получения порошков [1] последовательно проводят стадии формирования гомогенной (раствор, экстракт) или гетерогенной (суспензия, эмульсия) жидкофазной системы, ее замораживание и сублимации под вакуумом растворителя или сплошной фазы в суспензиях.

Стадия замораживания или криокристаллизация является наиболее ответственной во всем технологическом цикле. Режим этой стадии предопределяет структуру и свойства конечного продукта. С повышением скорости замораживания размер образующихся структурных

элементов твердой фазы уменьшается, а равномерность распределения компонентов возрастает. С увеличением скорости охлаждения распределение частиц по размерам становится все более узким. Самоорганизация системы в монодисперсную структуру происходит при достижении скорости замораживания не менее 1–3 мм/с и темпе охлаждения не ниже 30...50 К/с.

Удаление из замороженного раствора кристаллитов растворителя методом вакуумной сублимации проводят при давлении более низком, чем давлении, соответствующем тройной точке растворителя. Это позволяет свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц продукта, благодаря исключению появления в материале фрагментов капельной влаги.

В качестве исходных солей для приготовления раствора нами были использованы нитраты. Раствор в виде монодисперсного потока капель подвергался криокристаллизации и последующей сублимационной сушке. В качестве регулятора вязкости был использован поливиниловый спирт. Выбранный технологический режим обеспечивал прохождение полной ферритизации и кристаллизации частиц. В качестве холодильного агента при замораживании исходного раствора применяется жидкий технический азот ГОСТ 9293-74. Приготовление смешанного раствора проводили путем строгого дозирования индивидуальных растворов, предварительно подвергнутых анализу на содержание основного вещества.

Сублимационное обезвоживание криогранул происходило при давлении $P = 1,5$ Па и температуре от 230 К (начало процесса) до 363 К (в конце сушки). Изменение температурного режима достигалось за счет теплоподвода на рабочие плиты по заданной программе, позволяющей избежать макроразложение криогранулята.

Термическое разложение солевой массы производилось в электропечи, обеспеченной системой поглощения и утилизации выходящих газов с последующей ферритизацией образующихся оксидов.

Процесс протекал при температурах 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С в течение 4–10 часов. У спеченных образцов проводили структурные исследования.

Исследования структуры синтезированных порошков были проведены на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α излучении с применением монохроматора из пиролитического графита. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 10° до 80° со скоростью от 1,0 до 0,1 градуса в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 с, в зависимости от поставленных задач. Рентгеноструктурный анализ полученного образца показал, что основной кристаллической фазой является гексагональный феррит стронция W-типа.

Для исследования микроструктуры образцов применяли метод сканирующей электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение

В случае образцов номинального состава $\text{SrNi}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ образующиеся частицы гексаферрита имеют сложную форму и представляют собой сросшиеся пластинки (рис. 1).

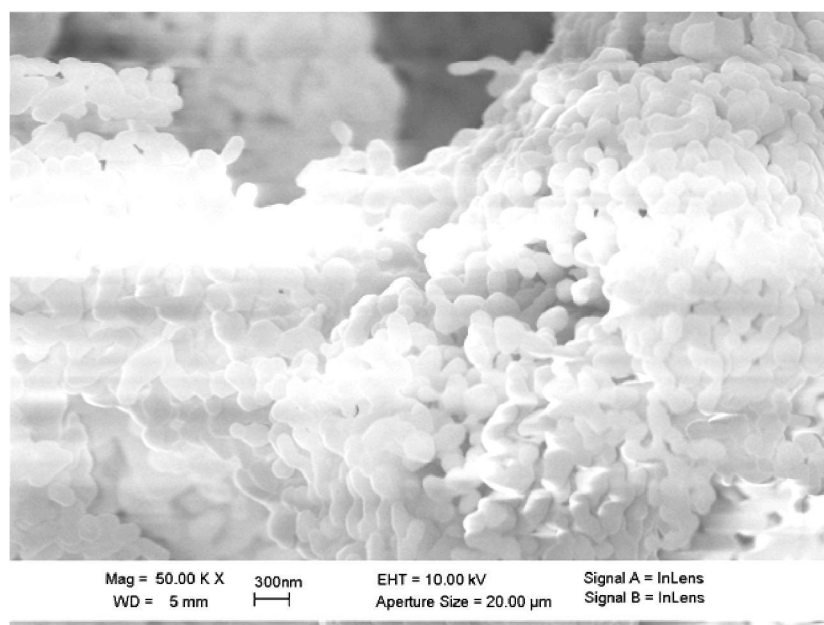


Рис. 1. Микрофотографии образцов гексагонального феррита стронция состава $\text{SrNi}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ после отжига при температуре 1200 °C в течение 4 часов

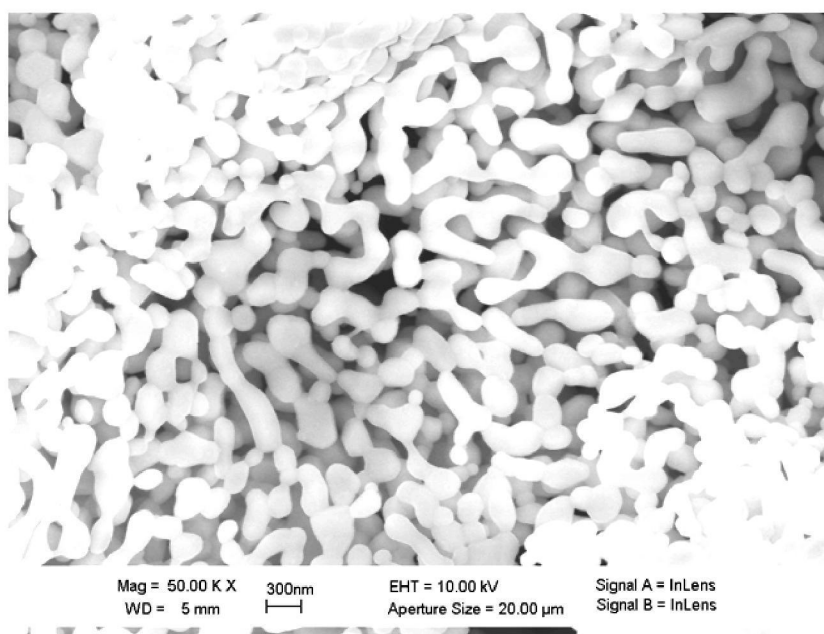


Рис. 2. Микрофотографии образцов гексагонального феррита стронция W-типа состава $\text{SrNi}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ после отжига при температуре 1200 °C в течение 10 часов

Диаметр образований составляет от 300 до 500 нм и с возрастанием температуры увеличивался (до 1–2 мкм) (рис. 2, 3). На основании этого можно сделать вывод, что с увеличением температуры обработки происходит рекристаллизация частиц гексаферрита.

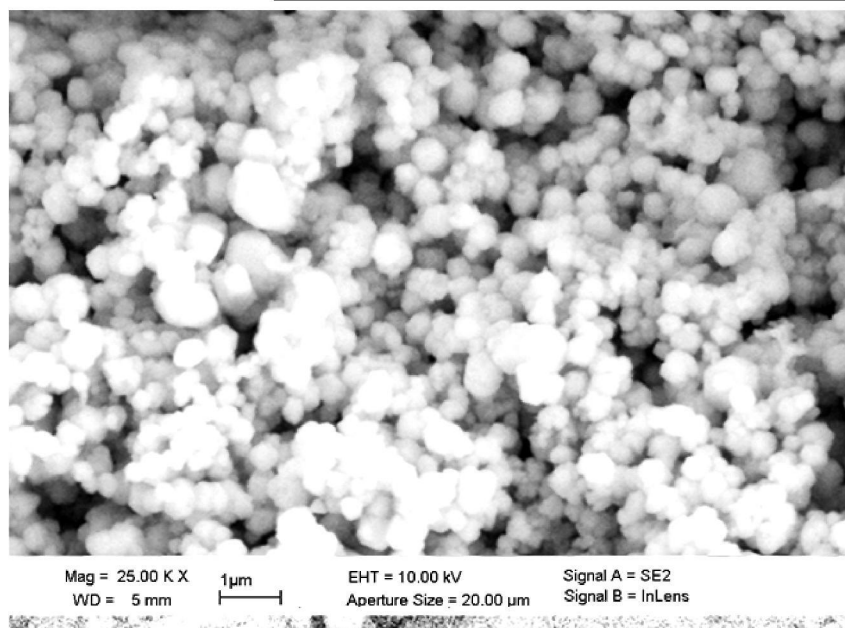


Рис. 3. Микрофотографии образцов гексагонального феррита стронция W-типа состава $\text{SrNi}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ после отжига при температуре 1300 °С в течение 10 часов

В работе были определены параметры решетки для образцов выбранных составов после отжига и установлено, что в диапазоне температур 1200–1300 °С значения a и c согласуются с данными по дифрактометрии образцов W-гексаферритов других составов. Изменение параметров кристаллической решетки связано с процессами кристаллографического упорядочения.

В рассматриваемой структуре ионы Fe^{3+} занимают узлы трех различных видов. Наряду с октаэдрическими и тетраэдрическими здесь имеются промежуточные узлы. Окружение этих узлов состоит из пяти ионов кислорода, центры которых образуют тригональную бипирамиду. Такие узлы содержатся в слоях с ионами Sr, и их можно сравнивать с тетраэдрическими узлами.

В гексагональной структуре существуют два смежных тетраэдрических узла, на которые приходится всего один ион металла. Последний занимает не один из указанных узлов, а располагается посередине между ними в окружении трех ионов кислорода. Если исходить из идеальных значений параметров, то объем этой пустоты недостаточен для того, чтобы в нем мог поместиться ион металла. Это означает, что три иона кислорода в действительности смещены. Два смежных октаэдрических узла в блоке R заняты ионами трехвалентного железа. На указанные узлы приходится два иона, и поэтому в данном случае новых координаций не появляется.

Возникновение такой структуры можно объяснить тем, что октаэдрическое окружение является энергетически более выгодным по сравнению с тетраэдрическим. Кроме того, два иона, расположенных в октаэдрических узлах, находятся на большем расстоянии друг от друга, чем в том случае, если бы они занимали два тетраэдрических узла.

Таблица 1

 Параметры кристаллической решетки, определенные для состава $\text{SrNi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

Образец Параметр	$\text{SrNi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1000 °C, 10 ч.	$\text{SrNi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1100°C, 10 ч.	$\text{SrNi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1200°C, 10 ч.
<i>a</i>	5, 8864	6, 0584	6, 0790
<i>c</i>	33, 528	32, 891	32, 205

Таблица 2

 Параметры кристаллической решетки, определенные для состава $\text{SrNi}_{0,6}\text{Co}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

Образец Параметр	$\text{SrNi}_{0,6}\text{Co}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1000°C, 10 ч.	$\text{SrNi}_{0,6}\text{Co}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1100°C, 10 ч.	$\text{SrNi}_{0,6}\text{Co}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1200°C, 10 ч.
<i>a</i>	5, 8781	5, 9016	6, 070
<i>c</i>	33, 218	32, 724	32, 171

Таблица 3

 Параметры кристаллической решетки, определенные для состава
 $\text{SrNi}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

Образец Параметр	$\text{SrNi}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1000°C, 10 ч.	$\text{SrNi}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1100°C, 10 ч.	$\text{SrNi}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 1200°C, 10 ч.
<i>a</i>	5,899	5,8907	6,087
<i>c</i>	33,255	32,723	32,171

Список литературы

1. Бражников С. М. Вакуум-сублимационный способ получения ультрадисперсных порошков неорганических солей / С. М. Бражников // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – № 12. – С. 12–15.
2. Булатов М. Ф. Рентгеноструктурные исследования порошков гексаферрита стронция, синтезированных по криохимической технологии / М. Ф. Булатов, А. В. Рыбаков // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 1/2. – С. 114–116.
3. Найден Е. П. Магнитные свойства наноразмерных порошков гексаферритов / Е. П. Найден, В. А. Журавлев, В. И. Итин, О. Г. Терехова, А. Н. Тюкпиеков // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 106 – 111.
4. Найден Е. П. Спектры магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферритов / Е. П. Найден, В. И. Суслиев, А. В. Бир, М. В. Политов // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 102–105.
5. Смоленчук С. В. Процессы синтеза порошков магнитотвердых ферритов гексагональной структуры типа W. / С. В. Смоленчук, В. В. Паньков // Вестник БГТУ. – 2002. – С. 20–23.

References

1. Brazhnikov S. M. Vakuum-sublimacionnyj sposob poluchenija ul'tradispersnyh poroshkov neorganicheskikh solej / S. M. Brazhnikov // Himicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. – 2004. – № 12. – S. 12–15.

2. Bulatov M. F. Rentgenostrukturnye issledovaniya poroshkov geksaferrita stroncija, sintezirovannyh po kriohimicheskoy tehnologii / M. F. Bulatov, A. V. Rybakov // *Izvestiya vuzov. Fizika.* – 2011. – № 1/2. – S. 114–116.

3. Najden E. P. Magnitnye svojstva nanorazmernih poroshkov geksaferritov / E. P. Najden, V. A. Zhuravlev, V. I. Itin, O. G. Terehova, A. N. Tjukpiekov // *Zhurnal strukturnoj himii.* – 2004. – T. 45. – S. 106 – 111.

4. Najden E. P. Spektry magnitnoj pronicaemosti nanorazmernih poroshkov geksaferritov / E. P. Najden, V. I. Susljaev, A. V. Bir, M. V. Politov // *Zhurnal strukturnoj himii.* – 2004. – T. 45. – S. 102–105.

5. Smolenchuk S. V. Processy sinteza poroshkov magnitotverdyh ferritov geksagonal'noj struktury tipa W. / S. V. Smolenchuk, V. V. Pan'kov // *Vestnik BGTU.* – 2002. – S. 20–23.

УДК 53: 538.9; 537.333

МИКРОСТРУКТУРА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА-ЦИРКОНАТА СВИНЦА

Галиярова Нина Михайловна, доктор физико-математических наук, профессор, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 400074, Россия, г. Волгоград, ул. Академическая, 1, e-mail: galiyarova@mail.ru.

Стреляева Александра Борисовна, ассистент, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 400074, Россия, г. Волгоград, ул. Академическая, 1, e-mail: beyab@mail.ru.

Микроструктура пьезокерамики ЦТСНВ-1 (твердых растворов титаната-цирконата свинца с примесями натрия и висмута) изучена в области морфотропной фазовой границы тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Исследования выполнены методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Оптическими методами изучены распределения зерен и пор по размерам и оценены параметры их формы. Выявленные корреляционные зависимости между площадями и периметрами свидетельствуют о статистическом подобии микроструктуры и позволяют определить фрактальные размерности элементов. Определены не только локальные размерности, но и глобальная фрактальная размерность границ зерен, равная $1,58 \pm 0,02$. Полученные значения значительно превышают топологическую размерность линии вследствие изломанности границ. Шероховатость поверхности зерен и дна пор, изломанность границ, доменная структура зерна визуализированы методами АСМ. Выявлены детали рельефа дна поры, глубина межзеренных границ. В частности, глубина пор 400 нм, ширина 10 мкм. Глубина межзеренной границы 500 нм. Дно поры не является плоским, а содержит выступы высотой 150–200 нм. Средняя ширина доменов порядка 100 нм. Отмечено, что локальная фрактальная размерность и параметры, характеризующие форму и асимметрию зерен, достигают максимума в области МФГ, коррелируя с макроскопическими свойствами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, пьезокерамика, морфотропная фазовая граница, титанат-цирконат свинца (ЦТС), микроструктура, фракталы, зерна, домены, фрактальные размерности.