

УДК: 544.226; 544.016

Кузьмичева Т.Г.

к.физ.-мат.н., доцент, Белгородский государственный национальный
исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

Путивцева Н.П.

к.т.н., доцент, Белгородский государственный национальный
исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

Резниченко О.С.

ст. преп., Белгородский государственный национальный
исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье приводятся результаты исследования в области совершенствования существующих подходов к получению высокодисперсных ферритовых материалов. Одним из возможных путей совершенствования технологии является применение криохимической технологии, которая позволяет получить высокодисперсные ферритовые материалы с размером частиц нано-диапазона.

Ключевые слова: технологии получения ферритов, моделирование, принятие решений, высокодисперсные ферритовые материалы, криохимическая технология.

В настоящее время ведутся исследования в области совершенствования существующих подходов к получению высокодисперсных ферритовых материалов.

Данные материалы, при условии, что они будут обладать свойствами супермагнетизма, и с размером частиц, близким к критическому, позволят на примере магнитной записи значительно повысить ее плотность (в 10-20 раз) по сравнению с плотностью, достижимой при использовании магнитных материалов, получаемых в настоящее время. Также такие нанодисперсные порошки могут применяться при создании мелкодисперсных магнитных покрытий, используемых, например, в области медицины.

В связи с вышесказанным задача совершенствования технологии получения высокодисперсных ферритовых материалов является актуальной.

Для получения ферритовых материалов отечественными исследователями используются различные технологии: соосаждение из раствора, осаждение из расплава, кристаллизация из стекла, водоземulsionная технология и др.

Соосаждение из раствора. Согласно данному способу смешение исходных компонентов происходит в системе воднорастворимых солей железа и бария (хлориды, нитраты и др.). предварительная термическая соосажденному щелочью продукта проводится при температурах 150-300 °С. Для обезвоживания соосажденного вещества используется распылительная сушка. Затем хорошо промытый водой осадок подвергается высокотемпературной обработке при 650-1000 °С. Данный способ обеспечивает получение порошка феррита бария, состоящего из частиц пластинчатой формы со средним диаметром 0,05-0,1 мкм, но для синтеза сложных составов замещенных ферритов он малоприменим из-за различия в скорости осаждения исходных компонентов, что приводит к изменению физико-химических условий протекания процессов во времени [1].

Осаждение из расплава. Метод включает в себя подготовку сырья, приготовление шихты из ферритообразующих и флюсовых компонентов, высокотемпературную обработку шихты, охлаждение фритты, отмывку кристаллов феррита от флюса, сушку ферритового порошка. С целью уменьшения размеров микрокристаллов за счет снижения температуры

ферритизации от 1250 до 900 °С вместо простых флюсов PbO, PbF₂, SrCl₂, BaCl₂, В₂О₃ используют более сложные композиции флюсов. Относительно низкая температура термообработки шихты свидетельствует о том, что реакция ферритообразования в данном случае происходит в твердой фазе. В этих условиях частички карбонатов и / или оксидов бария и железа отделены друг от друга флюсовым компонентом, который препятствует процессам взаимной диффузии между изолированными таким образом взаимодействующими частичками. Это затрудняет разрастание отдельных кристаллитов, что является недостатком метода [2].

Кристаллизация из стекла. В соответствии с данным методом смесь исходных ферритовых и стеклообразующих компонентов (В₂О₃ либо ВаО+ В₂О₃) расплавляют в Pt-Rh-тигле при температуре, превышающей 1300 °С. Кристаллизация ферритов проводится при температурах порядка 800 °С, тем самым обеспечивается аморфизация материала за счет быстрого охлаждения расплава. Для отделения кристаллитов от стеклянной матрицы фритту обрабатывают слабым раствором соляной или уксусной кислоты, затем промывают водой и сушат. Отличительная особенность получаемого продукта — высокая дисперсность частиц и узкое распределение их по размерам [3].

Водоземulsionная технология. В данном способе определяющим моментом является среда протекания реакции, в качестве которой используется водномасляная эмульсия. Жидкие микрокапли служат микрореакторами для осаждения карбонатов бария и железа. Монослой поверхностно-активной добавки обеспечивает защитный барьер каждой микрочастице соответствующих карбонатов, препятствующий слипанию и росту. На окончательной стадии технологического процесса предварительно высушенный порошок отжигается при температуре 950 °С в течение 12 часов до образования гексоферритовой фазы ВаFe₁₂О₁₉ [4].

Выбор подходящей технологии зависит от требуемых выходных характеристик ферритовых материалов, таких как коэрцитивная сила Н_с и поле магнитной анизотропии Н_а. Применение разных технологий дает в результате ферритовые порошки с разными выходными характеристиками.

Таблица — Основные эксплуатационные параметры высокодисперсных порошков на примере ВаFe₁₂О₁₉, полученных с использованием приведенных выше технологий

| Способ получения | d _{ср} , мкм | d/h | σ _s , Гс*см ³ *Г ⁻¹ | Н _с , Э (кА*м ⁻¹) | Р |
|-----------------------------|-----------------------|------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----|
| соосаждение из раствора | 0,05-0,5 | 15 | 60 | 5275 (420) | 0,3 |
| соосаждение из расплава | 0,5-1,0 | 5-10 | 70 | 5024 (400) | 0,3 |
| кристаллизация из стекла | 0,4 | 4 | 69 | 5400 (430) | 0,3 |
| водоземulsionная технология | ≤0,1 | - | 60,1 | 5089 (405) | 0,3 |

Данные значения магнитных характеристик по намагниченности ниже теоретических (72 Гс·см³·Г⁻¹), а также занижено значение по коэрцитивной силе Н_с, (6500 Э). В результате синтеза порошков феррита бария криохимическим методом планируется получить магнитные характеристики, близкие к теоретическим [5].

Помимо указанных недостатков существующие технологии не позволяют получать на сегодняшний день материалы, обладающие свойствами супермагнетизма, с размером частиц, близким к критическому.

Одним из возможных путей совершенствования технологии получения таких ферритовых материалов является применение криохимической технологии, которая

позволяет получить высокодисперсные ферритовые материалы с размером частиц нанодиапазона.

Принципиальная блок-схема способа получения ферритовых порошков с использованием элементов криохимической технологии приведена на рис. 1.

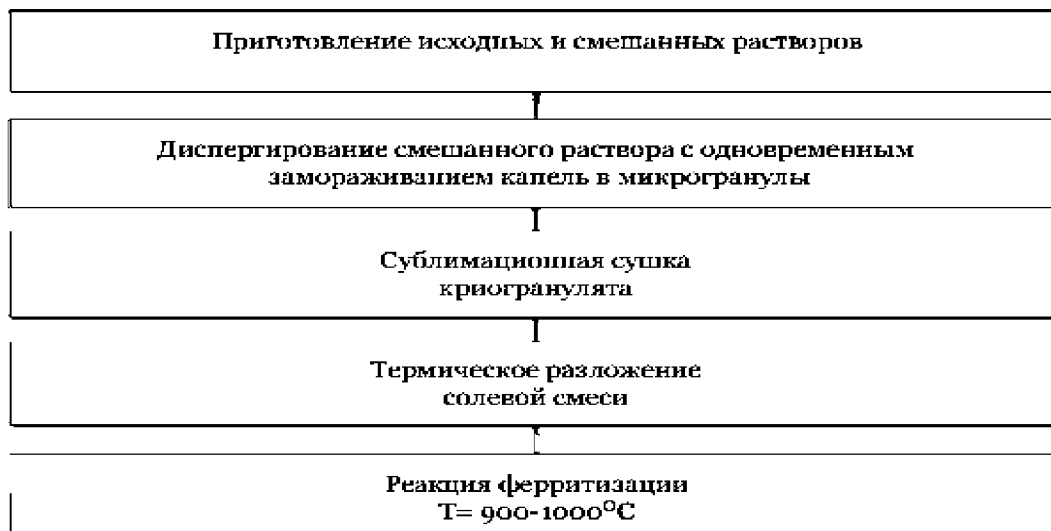


Рисунок 1 — Блок-схема метода получения нанодисперсных ферритовых порошков с использованием элементов криохимической технологии.

1. На стадии замораживания будет проводиться распыление раствора, представляющего собой смесь растворов исходных веществ в заданном стехиометрическом соотношении, непосредственно в инертный хладагент и дальнейшая кристаллизация. В качестве такового предлагается использовать жидкий азот (~10 литров азота на 1 литр раствора).

2. Для удаления растворителя из криогранулята будет использован метод так называемой сублимационной сушки — процесс перехода растворителя из кристаллического в газообразное состояние, минуя жидкую фазу, для того чтобы свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц продукта.

3. С целью ограничения роста размера частиц температура отжига будет поддерживаться равной 900 °С, что является предельно низким значением, обеспечивающим полную ферритизацию состава. Результатом данного этапа должно явиться получение однофазного по составу материала без примесей.

На основании исследования свойств порошковых магнитных материалов с замещенной и незамещенной магнитной матрицей был сделан вывод о возможности использования базового состава гексагонального феррита бария с незамещенной магнитной матрицей в качестве модельного объекта. Преимущество данного феррита состоит в том, что в его состав входят магнитоактивные ионы только одного сорта (ионы трехвалентного железа), их распределение по подрешеткам не зависит от технологических факторов, а значит, гарантирует химическую однородность частиц системы.

Ферритовый порошок, имеющий оптимальные магнитные характеристики, должен удовлетворять ряду требований, предъявляемых к носителю магнитной записи:

- частицы феррита однофазны по составу и однородны по форме и размерам;
- размер частиц в пределах 0.005–0.5 мкм;
- отношение диаметра (d) частиц к их толщине (h) $d/h \geq 3-5$;
- частицы неагломерированы.

Для получения нанокристаллов феррита бария с желаемыми свойствами предполагается выполнение следующих работ:

(А) синтез систем нано- и микрокристаллов высокоанизотропного гексагонального феррита бария, наличие в которых структурновозмущенной приповерхностной зоны конечной толщины ответственно за формирование специфических магнитных свойств исследуемых функциональных порошковых материалов.

Основная тенденция увеличения плотности записи — это уменьшение линейных размеров частиц порошкового магнитного материала вплоть до нанометрического диапазона. С этой целью

(В) будет проведена оптимизация метода путем использования комплексообразующих агентов.

Это позволит снизить энергию активации процесса образования кристаллов, а соответственно, температуру ферритизации, и получить благодаря этому однодоменные изолированные частицы.

(С) На порошковых образцах феррита бария разной дисперсности планируется провести комплексные исследования элементного состава, структурных и магнитных параметров.

Удовлетворение требованиям, предъявляемым к ферритовому порошку, имеющему оптимальные магнитные характеристики, достигается путем:

- разработки способов, обеспечивающих высокую однородность смесей ферритообразующих компонентов;
- подбора технологических параметров, определяющих процесс образования ферритовых микрокристаллов, обеспечивающих минимальные временные и температурные затраты;
- использования базовых органических и неорганических веществ, замедляющих рост частиц порошка.

В рамках исследования планируется использование **следующих методов:**

- термогравиметрический анализ ферритообразующей смеси для определения температурного интервала отжига используемых смесей;
- рентгенофазовый анализ для определения наличия однофазности в синтезированном материале и долю примесей;
- электронно-микроскопические исследования для определения размера и формы частиц;
- измерения намагниченности в области малых и больших полей;
- метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования элементного состава на поверхности и в приповерхностной зоне микрокристаллов феррита бария;
- метод рентген-флюоресцентной спектроскопии для определения распределения атомов бария и железа по кристаллическим подрешеткам.

При исследовании ферритовых материалов планируется построение и анализ **следующих моделей:**

- Имитационные модели, описывающие процесс ферритообразования исходных компонентов при выбранном диапазоне температур и времени;
- Построение регрессионных зависимостей магнитных характеристик от температуры: намагниченности от температуры;
- Исследование значения намагниченности в больших и малых полях;
- Исследование действия внешнего магнитного поля на переход на переход системы нанодисперсных частиц в суперпарамагнитное состояние;
- Проверка статистических гипотез о свойствах распределения частиц на предмет их соответствия теоретическим результатам, которые можно выбрать в качестве эталона;
- Физическое моделирование наличия однофазности синтезируемых материалов;

- Сравнительный анализ используемых технологий;
- Компьютерная оптимизационная модель подбора комплексообразующих агентов из ряда карбоновых кислот.

В рамках исследования планируется **привлечение экспертов и организация экспертизы для:**

1. Подбора требуемых характеристик в зависимости от последующего целевого использования.
2. Для выбора технологии получения ферритовых материалов с определенными желаемыми свойствами.
3. Для прогнозирования необходимого времени и температурного режима ферритообразования.
4. Выбора оптимального комплексообразующего агента.

Иерархия для выбора оптимальной технологии получения ферритовых материалов с определенными желаемыми свойствами (эти свойства выступают в качестве критериев) имеет вид, представленный на рисунке 2.

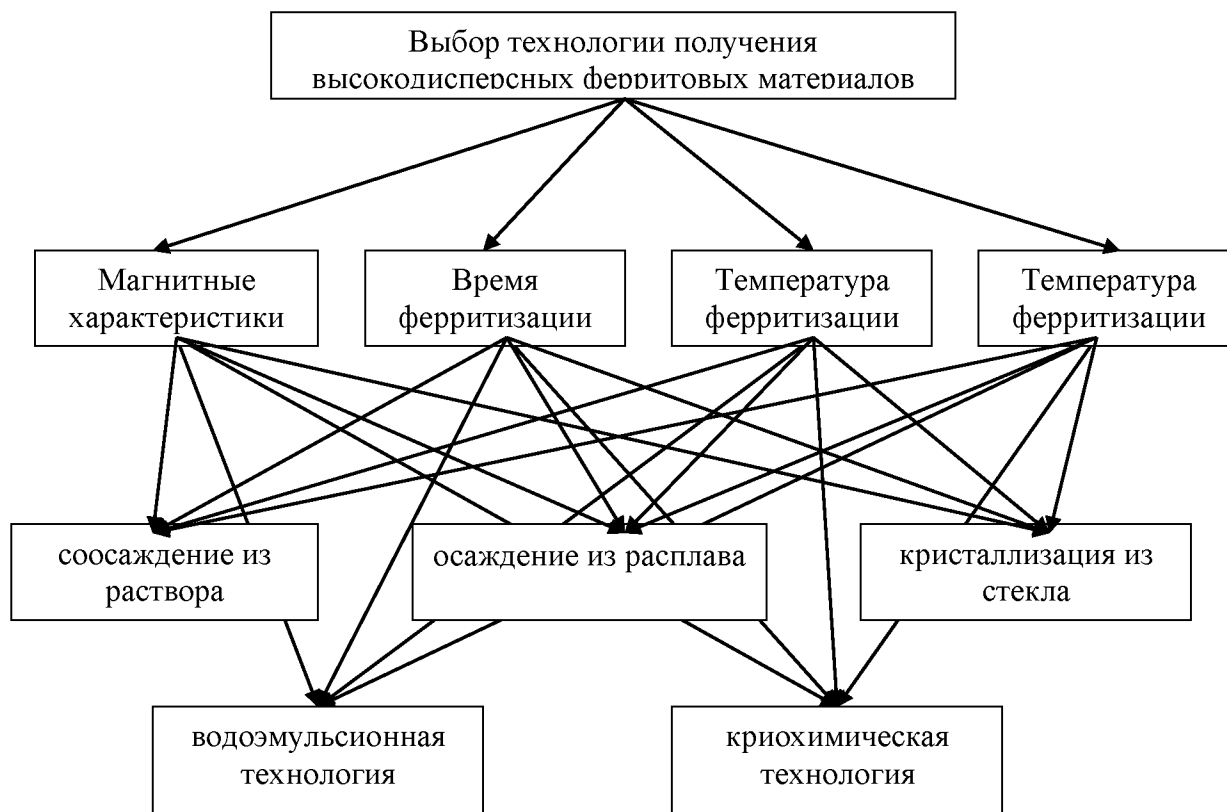


Рисунок 2 — Иерархия для выбора оптимальной технологии получения ферритовых материалов с определенными желаемыми свойствами.

Планируется проведение следующих этапов организации экспертизы:

1. назначение лиц, ответственных за организацию и проведение экспертного оценивания;
2. формирование экспертной и рабочей групп;
3. формулировка желаемых характеристик получаемых ферритовых материалов, выступающих в качестве критериев сравнения технологий получения ферритовых порошков;
4. подготовка анкет и пояснительных записок для опроса экспертов;
5. оценка и опрос экспертов;
6. обработка экспертных оценок;
7. анализ и оформление результатов экспертной оценки [6].

Поскольку более обоснованным является групповое экспертное оценивание, то предполагается следующая обработка оценок привлекаемых экспертов:

- определение обобщенной оценки исследуемых объектов или рассматриваемого объекта по ряду свойств, показателей и относительной их значимости;
- оценка согласованности и зависимости мнений экспертов;
- учет компетентности (качества) каждого из привлекаемых экспертов;
- оценка достоверности полученных расчетных величин.

Для построения и анализа зависимости магнитных характеристик ферритовых материалов от влияющих факторов планируется использование **парной и множественной регрессии**.

Высокая степень химической однородности обеспечивается на стадии смешения исходных воднорастворимых компонентов нитратов бария (Ba) и железа (Fe). Именно это в максимальной степени обеспечивает минимизацию технологических параметров.

Предполагаемые (ожидаемые) результаты: получение частиц нанодиапазона за счет снижения температуры и времени ферритизации.

Магнитные характеристики близки к теоретическим и отвечают предъявляемым требованиям к модельному объекту.

Предполагается построение многофакторной модели зависимости магнитных характеристик ферритовых материалов от способа получения смеси солей, температуры и времени ферритизации. Построение стандартизованного уравнения трехфакторной регрессии

$$t_y = \beta_1 t_{x_1} + \beta_2 t_{x_2} + \beta_3 t_{x_3} + \varepsilon \quad (1)$$

где $t_y, t_{x_1}, \dots, t_{x_m}$ — стандартизированные переменные: $t_y = \frac{y - \bar{y}}{\sigma_y}$, $t_{x_i} = \frac{x_i - \bar{x}_i}{\sigma_{x_i}}$,

для которых среднее значение равно нулю: $\bar{t}_y = \bar{t}_{x_i} = 0$, а среднее квадратическое отклонение равно единице: $\sigma_{t_y} = \sigma_{t_{x_i}} = 1$; β_i — стандартизированные коэффициенты регрессии [7].

и расчета частных коэффициентов корреляции

$$r_{yx_1 x_2 \dots x_{i-1} x_{i+1} \dots x_m} = \sqrt{1 - \frac{1 - R_{yx_1 x_2 \dots x_i \dots x_m}^2}{1 - R_{yx_1 x_2 \dots x_{i-1} x_{i+1} \dots x_m}^2}}, \quad (2)$$

где $R_{yx_1 x_2 \dots x_i \dots x_m}^2$ — множественный коэффициент детерминации всех m факторов с результатом; $R_{yx_1 x_2 \dots x_{i-1} x_{i+1} \dots x_m}^2$ — тот же показатель детерминации, но без введения в модель фактора x_i ,

дает возможность оценить степень влияния каждого из факторов на магнитные характеристики и в дальнейшем делать прогноз, как изменится магнитная характеристика при изменении одного из параметров, что впоследствии может быть обосновано или опровергнуто соответствующими натурными экспериментами.

Зависимость размера частиц от времени ферритизации может быть аналитически построена с использованием аппарата временных рядов. Соответствующий временной ряд

$$Y = \hat{f}(T, S, E) \quad (3)$$

может быть исследован на стационарность, на наличие сезонных эффектов; построение тенденции, описывающей данный процесс, позволит осуществить прогнозирование дальнейшего изменения размера частиц, что впоследствии может быть обосновано или опровергнуто соответствующими натурными экспериментами.

Литература

1. Заявка 61-82330 Япония, МКИ G 11 B 5/706. Носитель магнитной записи / Китахата Синьити, Кисимото Микио (Япония). — № 59 — 205380; Заявл. 28.09.84; Оpubл. 25.04.86
2. Заявка 4740093/02 СССР, МКИ⁴ H 01 F 1/10 F 1/11. Способ получения высокодисперсного порошка феррита бария пластинчатой формы / Л.П. Ольховик, З.В. Голубенко, В.М. Винтоняк (СССР); Заявл. 19.09.89; Пол. Реш. 28.03.90
3. Kubo O., Ido T., Yokoјama H. Properties of Ba ferrite particles for perpendicular magnetic recording media // IEEE Trans. Magn. — 1982. — V.MAG — 18, №6. — P.1122-1124.
4. Pillai V., Kumar P., Shah D.O. Magnetic properties of barium ferrite synthesized using a microemulsion mediated process // JMMM. — 1992. — V.116. — L299-L304.
5. Блажевич С.В., Ольховик Л.П., Кузьмичева Т.Г., Фурда Л.В., Ткаченко Н.В., Шуринова Е.В. Функциональные параметры подмагничивающей среды в виде нанокристаллов гексагональных ферритов // Научные ведомости. Серия: Математика. Физика. — № 23 (220) 2015, выпуск 41. — С. 106-114.
6. Азгальдов Г.Г., Райхман Э.П. Экспертные методы в оценке качества товаров — М.: Издательство — Экономика, 1974 — 151 с.
7. Эконометрика: Учебник/ И.И. Елисеева, С.В. Курышева, Т.В. Костеева и др.; Под ред. И.И. Елисеевой. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Финансы и статистика, 2005. — 576 с.: ил.