

12

Технологический принцип создания ультратонких пластинчатых частиц гексагональных ферритов широкого спектра назначения

© Л.П. Ольховик, Н.М. Борисова, З.В. Голубенко,
З.И. Сизова, А.С. Камзин

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина
E-mail: Larisa.P.Olhovik@univer.kharkov.ua
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

В окончательной редакции 31 марта 2010 г.

Разработана технология получения пластинчатых ферритовых микрокристаллов, отличающихся значением аспектного отношения, существенно превышающим ранее достигнутый уровень. Разработка основывалась на идее дополнительного введения в состав ферритовой шихты воднорастворимой соли лантана. Синтезированные высокодисперсные порошки с большой удельной поверхностью частиц могут быть рекомендованы в качестве модельной системы для изучения роли поверхности малых частиц в формировании специфики их магнитных свойств.

Высокодисперсные порошки гексагональных ферритов традиционно применяются в электронной, электротехнической промышленности, СВЧ-технике и технике высокоплотной магнитной записи (см., например, [1]) и ссылки там). Они также являются перспективными в плане использования в медико-биологической и фармацевтической промышленности при создании новых диагностических и лечебных технологий (см., например, [2,3]). В частности, микродисперсный порошок гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), обладающий необходимым уровнем магнитных характеристик, был предложен и апробирован в качестве рентгеноконтрастного магнитоуправляемого средства для проведения рентгеноскопии полых органов человека [4]. Частицы кальцийсодержащего гексаферрита ($\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) могут быть использованы в качестве магнитного наполнителя биологически активной керамики

на основе фосфатов кальция (костного имплантата) для проведения постоперационной магнитной гипертермии костной ткани, отягощенной онкологической патологией [5]. Все это стимулирует дальнейшее совершенствование технологий синтеза ферритовых частиц нано- и микрометрового диапазона и исследование их свойств.

Магнитные свойства высокодисперсных материалов определяются как спецификой свойств отдельных частиц, так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между частицами. Было показано [6], что за межчастичное магнитное взаимодействие ответственны в основном магнитные моменты ионов, локализованных на поверхности и в приповерхностном слое частиц. С увеличением долевого вклада структурно-дефектного приповерхностного слоя с возмущенной магнитной структурой заметно изменяются основные магнитные параметры, прежде всего намагниченность, а также поле магнитной анизотропии. Для установления соответствующих закономерностей важно было решить технологическую задачу получения частиц не только малых линейных размеров, но и обладающих развитой поверхностью.

Целью данной работы была оптимизация метода получения однодоменных частиц гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, которая позволила бы целенаправленно управлять морфологическими параметрами пластинчатых частиц — диаметром (d), толщиной (h), аспектным отношением (d/h).

В качестве базового использовался оптимизированный метод соосаждения из расплава [7]. Отличительной особенностью данного метода является то, что, несмотря на наличие в шихте флюсовой компоненты, процесс зарождения кристаллов протекает посредством твердофазной реакции. Минимизированное количество флюса и относительно низкая для метода соосаждения из расплава температура ферритизации ($100\text{--}1100^\circ\text{C}$) позволяют создать более подвижную маточную среду, чем, например, в керамической (безфлюсовой) технологии. В данной работе в качестве флюсовой компоненты использовался двуводный хлорид бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хорошая растворимость которого в воде не только улучшает однородность шихты при ее перемешивании, но и значительно упрощает процесс отмывки микрокристаллических частиц от флюса.

Следует отметить, что возможности любого базового метода получения высокодисперсных порошковых материалов могут быть расширены

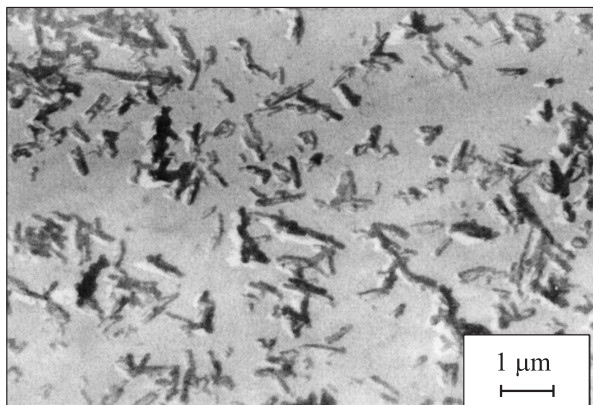


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок частиц ферритовой шихты.

при достижении одновременного и однородного протекания реакции ферритизации.

В рамках использованного базового метода потребовалось следующее:

подобрать режим измельчения без снижения химической активности сырья;

оптимизировать количество флюсовой компоненты;

оптимизировать температуру и продолжительность термолиза;

подобрать эффективные модифицирующие добавки в виде неорганических веществ, замедляющих рост кристаллических частиц.

Получение ферритовой шихты осуществлялось путем мокрого помола (в водной среде) в шаровой мельнице. Комкование частиц шихты удалось предотвратить путем обработки порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ импульсным магнитным полем. Тем самым была повышена химическая однородность шихты и минимизировано время помола. Как видно из рис. 1, ферритовая шихта гранулометрически однородна, средний размер частиц составляет порядка $1\ \mu\text{m}$. Отделение синтезированных ферритовых частиц от флюса осуществлялось многократной промывкой дистиллированной водой при 80°C . После просушивания порошок исследовался на однофазность рентгеновским дифракционным методом (дифрактометр типа Rigaku D/MAX-2500). Исследование формы и размера частиц

Роль модифицирующих добавок в формировании морфологии частиц и магнитных параметров порошков гексаферрита бария

№ образца	Модифицирующая добавка	$\langle d \rangle$, μm	$\langle h \rangle$, μm	$\langle d \rangle / \langle h \rangle$	300 K, 15 kOe	
					$(\sigma \pm 2)$, $\text{G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$(H_c \pm 50)$, Oe
1	—	0.95	0.15	6	68	4450
2	SiO ₂	0.7	0.1	7	61	4400
3	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0.7	0.1	7	65	4050
4	La ₂ O ₃	0.9	0.09	≥ 10	59	3800

проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа типа JSM-840 фирмы JEOL.

Важным морфологическим параметром пластинчатых частиц является аспектное отношение d/h , с которым непосредственно связана величина долевого вклада приповерхностного слоя. Обычно значение d/h для частиц гексаферрита колеблется в пределах 2–5 (рис. 2). Проведенный патентный поиск [8–10] показал, что введение в исходную ферритообразующую смесь модифицирующих добавок Al₂O₃ и SiO₂ позволяет, например, при получении методом кристаллизации из стекла поднять значение d/h микрокристаллов BaFe₁₂O₁₉ до уровня 7.

В данной работе, в рамках используемой технологии, с целью получения пластинчатых микрокристаллов бариевого гексаферрита с более высоким значением d/h в качестве модифицирующей добавки был предложен и апробирован оксид лантана (La₂O₃). Для этого в состав шихты дополнительно вводился воднорастворимый ацетат лантана La(CH₃COO)₃ в количестве 1 wt. %.

Электронно-микроскопические снимки частиц синтезированных порошков гексагональных ферритов двух составов — BaFe₁₂O₁₉ (рис. 2, *b*) и Ca_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ (рис. 3) — наглядно иллюстрируют эффективность предложенного в данной работе технологического принципа: ранее достигнутый уровень аспектного отношения был превышен до значения $d/h \geq 10$.

В таблице представлены морфологические и магнитные параметры микрокристаллических порошков BaFe₁₂O₁₉, полученных с использованием ранее известных модифицирующих добавок (образцы № 2

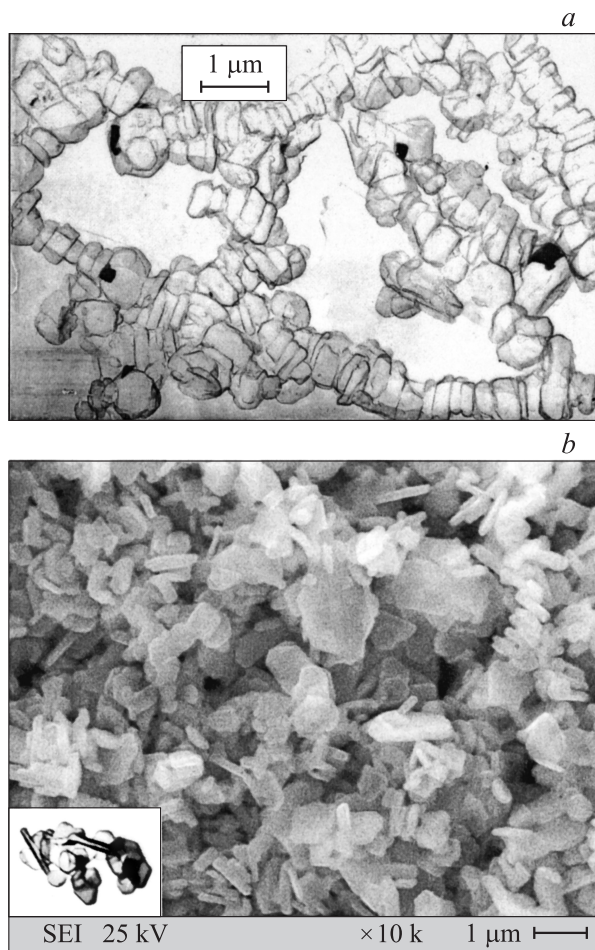


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок микрокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированных методом соосаждения из расплава без использования модифицирующих добавок (*a*) и с использованием модифицирующей добавки La_2O_3 (*b*). На вставке базисные и боковые поверхности частиц, полученные методом угольных реплик в режиме напыления под малым углом.

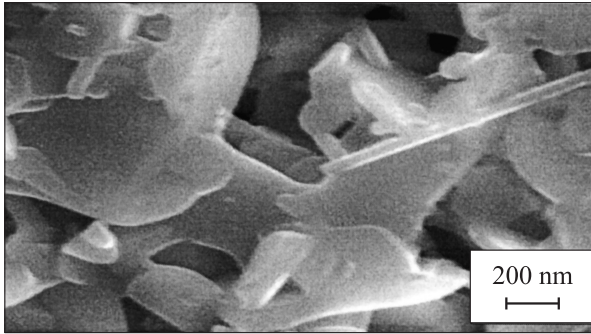


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок микрокристаллов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с модифицирующей добавкой La_2O_3 .

и 3) [8–10] и предложенной в виде La_2O_3 (образец № 4). Следует отметить, что указанные образцы синтезированы по одной технологии — соосаждения из расплава [7]. Видно, что увеличение аспектного отношения частиц для порошков, близких по дисперсности, сопровождается уменьшением намагниченности и понижением коэрцитивной силы.

Работа выполнена в рамках Международного российско-украинского проекта (2009–2010 гг.) при поддержке Фонда фундаментальных исследований МОН Украины (проект Ф28.7/014) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-02-90447) и госбюджетной НИР МОН Украины (№ ГР 0109U001430).

Список литературы

- [1] Tomohisa Yamauchi, Yasunori Tsukahara, Takao Sakata, Hirotaro Mori, Tsukasa Chikata, Shunsaku Katoh, Yuji Wada // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 8.
- [2] *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. N 7.
- [3] *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N 22.
- [4] Ольховик Л.П., Борисова Н.М. Левитин Я.Е., Коваль А.А. // *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. „Фізика“.* 2005. № 651. Вип. 8. С. 147.

- [5] Tkachenko M.V., Ol'khovik L.P., Kamzin A.S. // International Conference on Application of the Mossbauer Effect-2009. Vienna, 2009, Abstracts. P. 109.
- [6] Ol'khovik L.P., Sizova Z.I., Shurinova E.V. International Conference „Functional Materials“ SCFM-2007. Ukraine, Crimea, Partenit, 2007. P. 402.
- [7] Способ получения порошка феррита бария пластинчатой формы / А.с. 1438921 СССР, МКИ В 22F 1/001 И.И. Борисов (Россия), Н.М. Борисова, Л.П. Ольховик (Украина), М.И. Руденко, С.С. Церевитинов (Россия). № 4932383 Заявл. 1987. Пат. 2022716 Украина. МКИ. В 22 F 9/16, Н 01 F1/11. № 4932383; Зарегистр. 15.11.94. Бюл. № 21.
- [8] Выложенная заявка № 62-41719 от 23.02.1987. Япония. Патентное ведомство Японии (на япон. яз.).
- [9] Выложенная заявка № 61-132520, опубликовано 20.06.1986, Япония. Патентное ведомство Японии (на япон. яз.).
- [10] Выложенная заявка № 63-185825, опубликовано 01.08.1988, Япония. Патентное ведомство Японии (на япон. яз.).