

Особенности магнитных свойств ферропорошка, получаемого плазменно-электролитическим диспергированием железоуглеродистых сплавов.

П. А. Катасонов[†], Д. С. Мартемьянов

[†]comrade.hammond@gmail.com

Набережночелнинский институт Казанского (Приволжского) Федерального университета, пр. Сююмбике 10А, 423812, Набережные Челны, Россия

Проведено исследование магнитных свойств дисперсного магнетита, полученного методом плазменно-электролитического синтеза. Определены основные параметры предельной статической петли гистерезиса: удельная намагниченность насыщения $M_s = 85 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, коэрцитивная сила $H_c = 0.12 \text{ кЭ}$, остаточная намагниченность $M_r = 0.15\cdot M_s$, а также получено значение эффективного поля анизотропии $H_a = 1.5 \text{ кЭ}$. Изучено изменение свойств данного материала при структурном старении, моделированном посредством отжига в атмосфере воздуха.

Ключевые слова магнетит, петля гистерезиса, ферромагнитный резонанс

Features of magnetic properties of ferritic powders obtained by plasma - electrolytic atomization of iron - carbon alloys

P. A. Katasonov, D. S. Martemyanov

Institute of Kazan (Volga Region) Federal university in Naberezhnye Chelny, Suyumbike av. 10A, 423812, Naberezhnye Chelny, Russia

The study of magnetic properties of magnetite powder that is obtained in the plasma-electrolytic synthesis was conducted. Primary magnetic parameters of hysteresis loop has been determined, such as specific saturation magnetization $M_s = 85 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$, coercitivity $H_c = 0.12 \text{ kOe}$, residue magnetization $M_r = 0.15\cdot M_s$, and effective field of anisotropy $H_a = 1.5 \text{ kOe}$. Annealing in air was used to emulate structural ageing in order to evaluate degradation of magnetic properties during prolonged use of this material.

Keywords: magnetite, hysteresis loop, ferromagnetic resonance

1. Введение

Ферропорошки со структурой шпинели находят широкое применение в технике при изготовлении высокочастотных магнитных систем радиоэлектронной аппаратуры, в качестве носителей информации и основы пигментов электрокопировальных машин [1,2]. Базовым материалом, обладающим такой структурой является магнетит. Магнетит Fe_3O_4 — координационный кристалл, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Он может использоваться как сам по себе, так и в качестве прекурсора в технологических процессах термопереработки в другие магнитные материалы.

Существует большое количество методов синтеза ферропорошков, которые можно разделить на физико-химические и химические [3]. Их применение при-

водит к получению продукта с различными характеристиками и показателями устойчивости к структурному старению. В наибольшей степени эти различия проявляются при уменьшении размера базового структурного элемента меньше определенного предела, обычно принимаемого равным 100 нм. Размерные зависимости магнитных свойств феррошпинелей не носят универсального характера для всех методов синтеза и не могут быть предсказаны исходя из свойств крупнокристаллического образца [4].

Особое место среди методов синтеза ферропорошков занимают процессы под воздействием концентрированных потоков энергии, таких как низкотемпературная плазма, лазеры, пучки электронов [5]. Присутствие реагирующих элементов в возбужденном состоянии, а также высокие скорости нагрева и охлаждения реакционной

массы в данных процессах благоприятствуют созданию материалов с тонкой кристаллической структурой. Одним из таких методов является плазменно-электролитический синтез, привлекающий внимание простотой реализации и доступностью исходных материалов. Его применение ограничивается недостаточной изученностью свойств получаемого продукта [6].

В данной работе приводятся результаты исследования магнитных свойств дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе.

2. Методика проведения эксперимента

Синтез магнетита осуществлялся в соответствии с методом, подробно описанным в [6]. В данном методе химическая реакция образования продукта на поверхности анода из железоуглеродистого сплава происходит одновременно с диспергированием под воздействием низкотемпературной плазмы в паровоздушной среде, формируемой в электрическом разряде с электролитическим катодом. Для реализации описанного процесса круг диаметром 10 мм, изготовленный из стали марки А20 и выполняющий роль анода, размещался на расстоянии 1 мм от поверхности 0.05% раствора NaCl в дистиллированной воде. Приложенное к данной системе электродов напряжение составило 600 В при токе 1.9 А. Сразу после образования дисперсный магнетит попадал в электролит, откуда извлекался после окончания процесса синтеза. Полученный порошок тщательно промывался дистиллированной водой и просушивался в сушильном шкафу при 90 °С в течение 60 мин, а затем подвергался очистке магнитной сепарацией. Исследования проводились на образцах, отобранных из порошка непосредственно после синтеза, а также после отжига в атмосфере воздуха.

Определение структурных параметров и фазового состава образцов дисперсного магнетита проводилось на дифрактометре XRD-6000 в излучении CuK_α в геометрии Брегга-Брентано и с фокусирующим монохроматором из пиролитического графита на вторичном пучке. Индексирование и анализ дифрактограмм проведены с использованием баз данных PDF 4+ и метода полнопрофильного анализа Ритвельда [7].

Исследование магнитных характеристик проводилось на автоматизированном измерительном комплексе на основе приборов Н-04 и «Магнито» в соответствии с методиками, изложенными в [8].

Измерения удельной намагниченности проводились в импульсном поле, создаваемом электромагнитом при разряде на него конденсаторной батареи. Образец помещался в индукционный датчик, сигнал с которого пропорционален магнитной восприимчивости $\chi = dM/dH$. График функции $M=f(H)$ получался при численном интегрировании снимаемой в эксперименте зависимости. Экстремумы на графике функции $d^2M/dH^2(H)$, получаемой при дифференцировании сигнала с датчика, позволяют с большой точностью определить усредненную по всем кристаллитам величину эффективного поля магнитной анизотропии H_a .

Величины коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_r получены при обработке результатов измерения статической петли гистерезиса. Для этого образец помещался в индукционный датчик, размещенный в однородном магнитном поле, которое создавалось катушкой Гельмгольца. На катушку подавалось синусоидальное напряжение с периодом 90 с. Для получения полевой зависимости намагниченности, снимаемый с датчика сигнал также подвергался численному интегрированию.

Спектры ферромагнитного резонанса изучались на спектрометре ФМР с рабочим диапазоном 12—37 ГГц, собранном по стандартной волноводной схеме с использованием цилиндрических полостных многомодовых резонаторов TE_{10n} и панорамных измерителей коэффициента стоячей волны по напряжению.

3. Результаты и обсуждение

В табл.1 приведены результаты рентгенодифракционного анализа дисперсного магнетита непосредственно после получения, а также после отжига при температуре 450 °С в атмосфере воздуха. Такой отжиг использовался для искусственного состаривания образцов с целью определения характера изменения магнитных свойств в процессе длительной эксплуатации. При этом наблюдалось окисление основной ферритмагнитной фазы Fe_3O_4 до гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также уменьшение величины ее области когерентного рассеяния (ОКР) с 110 нм до 37 нм. Изменение величины параметра элементарной ячейки отражает процессы перестройки кристаллической решетки Fe_3O_4 при окислении.

На рис.1, 2 представлены полевые зависимости удельной намагниченности образцов и ее второй производной, измеренные при комнатной температуре. На рис.3 показаны статические петли гистерезиса.

Магнитные характеристики каждого исследованного образца сведены в табл.2. Здесь же для сравнения под номером 0 приведены параметры монокристалла магнетита [9,10].

Таблица 1. Параметры структуры образцов

Table 1. Structure parameters of the samples

№	Фазы	Объемная доля, %	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
	Phases	Volume fraction, %	Lattice parameters, Å	CSR, nm
1	Fe_3O_4	99	$A=8.3861$	110
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1	$a=5.0430$ $c=13.7142$	-
2	Fe_3O_4	92	$A=8.3883$	67
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8	$a=5.0430$ $c=13.7142$	34
3	Fe_3O_4	85	$A=8.3981$	37
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15	$a=5.0430$ $c=13.7142$	68

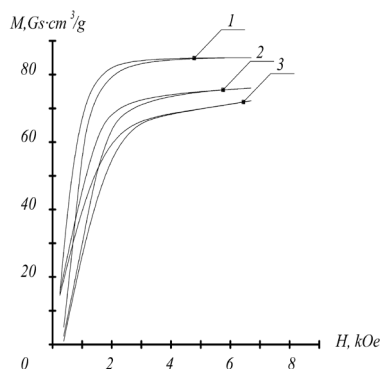


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности. Номер кривой соответствует номеру образца.

Fig. 1. Magnetization curves. Curve number corresponds to sample number.

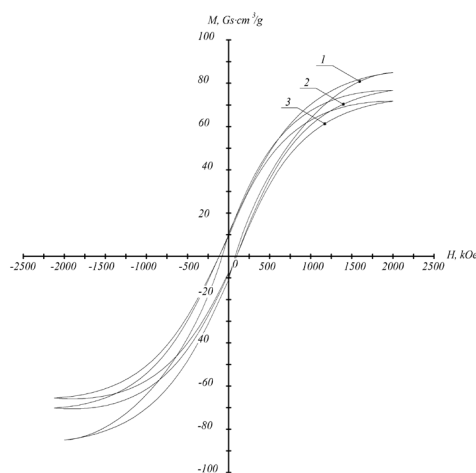


Рис. 3. Статические петли гистерезиса. Номер кривой соответствует номеру образца.

Fig. 3. Hysteresis curves. Curve number corresponds to sample number.

В ходе измерений определялась величина удельной намагниченности технического насыщения M_s . По мере окисления магнитные свойства образцов ухудшались. Снижение намагниченности насыщения происходило несколько быстрее, чем снижение объемной доли ферромагнитной фазы, что связано с изменением размеров кристаллитов. Остаточная намагниченность M_r при окислении также снижается.

Техническое насыщение неокисленного образца достигалось в поле напряженностью $H_s = 3$ кЭ. Увеличение напряженности поля выше H_s позволило оценить приращение удельной намагниченности за счет парапроцесса. При переходе от исходного образца к наиболее окисленному, магнитная восприимчивость парапроцесса χ_p увеличивается практически в два раза. Конечное значение χ_p превышает величину восприимчивости антиферромагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данное обстоятельство свидетельствует об увеличении количества атомов с антиколлинеарной ориентацией магнитных моментов на границах зерен, вовлечение которых в процесс намагничивания обуславливает протекание парапроцесса.

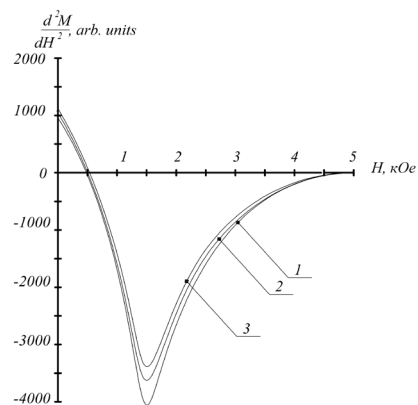


Рис. 2. Полевые зависимости второй производной намагниченности. Номер кривой соответствует номеру образца.

Fig. 2. Second derivative of magnetization curves. Curve number corresponds to sample number.

Таблица 2. Магнитные свойства образцов

Table 2. Magnetic parameters of the samples

N°	M_s Gs·cm³/g	$\chi_p \cdot 10^{-3}$	H_c kOe	M_r Gs·cm³/g	H_a kOe
1	85	0.8	0.120	$0.15 \cdot M_s$	1.52
2	75	1.2	0.125	$0.14 \cdot M_s$	1.50
3	70	1.6	0.130	$0.12 \cdot M_s$	1.49
0	92	-	0.440	$0.15 \cdot M_s$	680

Дезориентирование магнитных моментов атомов межзеренных границ под воздействием тепловых флуктуаций происходит в результате уменьшения обменной энергии вследствие сокращения числа связей по сравнению с атомами основного объема кристаллита. Так, в работе [11] показано, что при определенном значении магнитной анизотропии, в периферийных атомах однодоменной магнитной частицы возможно установление магнитного порядка, близкого к антиферромагнитному.

Величина коэрцитивной силы H_c у окисленных образцов растет, что связано с увеличением доли однодоменных частиц в структуре материала по мере снижения ОКР ферромагнитной фазы [12].

Незначительное изменение значения эффективно-го поля H_a при переходе к более окисленным образцам свидетельствует о том, что анизотропия в данном случае в большей степени обуславливается пористостью частиц порошка и формой кристаллитов.

Для уточнения H_a проведены исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) на свежеприготовленных образцах. Резонансные кривые в диапазоне частот 12—37 ГГц приведены на рис. 4.

На представленных зависимостях наблюдается ассиметричность относительно максимума, выражающаяся в большей крутизне склона кривой в области малых полей. Из теории ФМР в приближении независимых зерен следует, что данное обстоятельство является следствием отрицательного значения первой константы анизотропии [13]. Однако, величина H_a ограничивает применимость данного приближения к изучаемому образцу, поскольку $|H_a| < 4\pi M_s$.

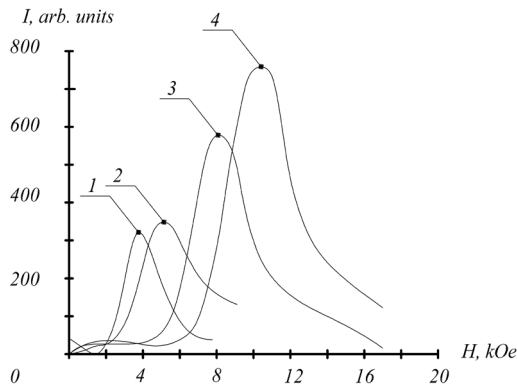


Рис. 4. Спектры поглощения ФМР неотожженного образца. 1-12 ГГц; 2-17 ГГц; 26 - ГГц; 4-30 ГГц.

Fig. 4. Ferromagnetic resonance curves of unannealed sample. 1 – 12 GHz; 2 – 17 GHz; 26 – GHz; 4 – 30 GHz.

В рассматриваемом случае величину уширения резонансного пика можно оценивать по соотношению:

$$2\Delta H = \left(H_a^2 / (4\pi \cdot M_0) \right) F + 4\pi \cdot M_0 (\nu / V),$$

где V — объем образца, ν — объем пор и пустот в образце, F — множитель порядка единицы, представляющий собой функцию частоты и намагниченности насыщения M_0 , зависящую от степени вырождения однородной прецессии вектора магнитного момента по сравнению с неоднородной. Первое слагаемое учитывает уширение резонансного пика, связанное с поликристаллическостью образца, а второе — с пористостью образца. Приведенное соотношение является очень приближенным, однако дает возможность оценить порядок $2\Delta H$. Подстановка значений H_a и M_0 позволяет сделать вывод о том, что решающее влияние на величину $2\Delta H$ оказывает наличие пустот и неоднородностей в структуре исследуемого материала.

По графику зависимости резонансной частоты f_0 от величины внешнего постоянного магнитного поля H (рис.5) можно определить значение гиромагнитного отношения $\gamma/2\pi$ и эффективного поля анизотропии H_a [14]. Данные величины соответственно равны 2.66 ГГц/кЭ и 1.5 кЭ. Полученное значение H_a хорошо согласуется с предыдущими оценками.

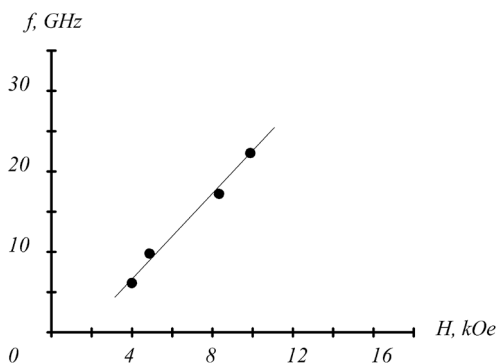


Рис. 5. Зависимость резонансной частоты от величины поля при ФМР.

Fig. 5. Resonance frequency field dependence.

4. Заключение

Проведенные измерения позволили определить статические магнитные характеристики дисперсного магнетита, получаемого методом плазменно-электролитического синтеза. Полученное значение удельной намагниченности насыщения $M_s = 85 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ на 7.6% ниже, чем у монокристалла, что связано с влиянием размерных эффектов. Коэрцитивная сила равна 120 Э, а остаточная намагниченность M_r не превышает 15% от M_s . Состаривание с помощью отжига на воздухе приводит к изменению объемной доли магнитной фазы и размеров ее зерна, что ухудшает магнитные свойства.

Исследование спектров ферромагнитного резонанса в совокупности с анализом полевой зависимости d^2M/dH^2 позволили вычислить величину эффективного поля магнитной анизотропии $H_a = 1.5 \text{ кЭ}$, которая в данном случае по большей части определяется пористостью частиц и формой кристаллитов. Значительное уширение максимумов поглощения в спектрах ФМР также связано с высокой пористостью образцов.

Литература /References

1. S. Miyake, N. Kinomura, T. Suzuki, T. Suwa. Journal of Materials Science, **34** (12), 2921—2928 (1999).
2. K. Everhard, C.A. Thomas, M.C. Denis, D.D. Eric. Magnetic recording handbook: technology and applications. New York. McGraw Hill Co (1998) 101 p.
3. N.D. Phu, D.T. Ngo, L. H. Hoang, N. H. Luong, N. H. Hai. Journal of Physics D: Applied Physics. **44** (34) 345002. Doi:10.1088/0022—3727/44/34/345002
4. E.P. Najden, V.A. Zhuravlev, V.I. Itin, O.G. Terehova, A.A. Magaeva, Ju.F. Ivanov. Fizika tverdogo tela. **50** (5), 857—863 (2008). (in Russian) [Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Итин, О.Г. Терехова, А.А. Магаева, Ю.Ф. Иванов. Физика твердого тела. **50** (5), 857—863 (2008).]
5. A.I. Gusev. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii. FIZMATLIT (2005) 416 p. (in Russian) [А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. ФИЗМАТЛИТ (2005) 416 с.]
6. Ju.I. Shakirov. Charakteristiki plazmennoj jelektrotermicheskoj ustanovki s zhidkim katodom: Dissertacija na soiskanie stepeni kandidata tehniceskikh nauk. Leningrad (1990) 132 p. (in Russian) [Ю.И. Шакиров. Характеристики плазменной электротермической установки с жидким катодом: Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. Ленинград (1990) 132 с.]
7. A.A. Klopotov. Osnovy rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii. TGASU (2012) 275 p. (in Russian) [А.А. Клопотов. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. ТТАСУ (2012) 275 с.]
8. V.Ju. Kreslin, E. P. Najden. Pribory i tehnika jeksperimenta. **1**, 63—67 (2002) (2008) (in Russian) [В.Ю. Креслин, Е.П. Найден. Приборы и техника эксперимента. **1**, 63—67 (2002).]
9. R.M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides:

- Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Second edition. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003) 683 p.
10. E. P. Kotov, M. I. Rudenko. Nositeli magnitnoj zapisi: Spravochnik. Radio i svjaz' (1990) 384 p. (in Russian) [Е. П. Котов, М. И. Руденко. Носители магнитной записи: Справочник. Радио и связь (1990) 384 с.]
 11. E. P. Najden, V. A. Rodionov. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika. **55** (4), 48—52 (2012) (in Russian) [Е. П. Найден, В. А. Родионов. Известия высших учебных заведений. Физика. **55** (4), 48—52 (2012).]
 12. Ju. I. Petrov. Fizika malyh chastic. Nauka (1982) 360 p. (in Russian) [Ю. И. Петров. Физика малых частиц. Наука (1982) 360 с.]
 13. A. G. Gurevich. Magnitnyj rezonans v ferritah i antiferromagnetikah. Nauka (1973) 591 p. (in Russian) [А. Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука (1973) 591 с.]
 14. A. G. Gurevich, G. A. Melkov. Magnitnye kolebanija i volny. Nauka (1994) 420 p. (in Russian) [А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков. Магнитные колебания и волны. Наука (1994) 420 с.]