

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТОВОГО ПОРОШКА

© 2024 г. Е. В. Николаев^{1, *}, Е. Н. Лысенко¹, С. Бобук¹, А. П. Суржиков¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

*E-mail: nikolaev0712@tpu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучено влияние дисперсности частиц синтезированного никель-цинкового ферритового порошка на его структурные и магнитные свойства. Ферритовый порошок изготавливался по керамической технологии. Средний размер частиц варьировался, используя метод механической активации. Методами рентгенофазового анализа, лазерной дифракции и термического анализа установлены закономерности формирования свойств никель-цинкового феррита в зависимости от режимов механической активации.

DOI: 10.31857/S0367676524040167, EDN: QHBPBD

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты, также известные как керамические оксидные материалы, являются одной из наиболее важных групп магнитных материалов, используемых в современной промышленности. В настоящее время магнитные элементы [1] на основе магнитомягких ферритовых материалов [2, 3] являются ключевыми компонентами для проектирования и изготовления современных электронных, магнитных и радиотехнических устройств [4]. К широкому классу магнитомягких ферритовых материалов относятся никель-цинковые феррошпинели с химической формулой $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Эти материалы обычно используются в различных электрических устройствах, таких как генераторы и сердечники трансформаторов, благодаря их превосходным магнитным и электрическим свойствам. Кроме того, в последнее время большое внимание уделяется применению данных материалов в медицине [5], в качестве переносчика лекарств [6], маркировке клеток и т.д. [7]. Еще одной перспективной областью применения таких порошков является их использование в качестве контрастного вещества в магнитно-резонансной томографии [8].

В настоящее время существует множество методов синтеза никель-цинковых ферритовых порошков. К современным методам получения ферритов относят золь-гель метод [9], методы химического соосаждения [10], самовозгорания [11, 12], керамический метод [13] и другие [14].

К одному из наиболее распространенных способов промышленного производства ферритовых порошков является керамический метод [15, 16]. Данный метод, как правило, представляет собой процесс смешивания исходных порошковых компонентов в необходимых пропорциях. Полученная шихта спекается в промышленных печах при заданном давлении и температуре. Кроме того, данный метод отличает дешевизна и доступность исходных реагентов, низкая токсичность, простота методики и широкий спектр получаемых материалов.

Однако стоит отметить, что способ синтеза ферритов может оказывать влияние на их характеристики, такие как структура, фазовый состав и средний размер частиц. Любое отклонение от стехиометрии во время синтеза и спекания образцов может приводить к изменению свойств ферритов. Кроме того, широко известно, что существует прямая взаимосвязь среднего размера частиц на структурные характеристики и магнитные свойства ферритовых порошков. В работах [17, 18], показано, что даже у ферритов одинакового химического состава может наблюдаться широкий разброс по значениям структурных и магнитных параметров.

Таким образом, в данной работе было изучено влияние степени дисперсности синтезированного порошка на микроструктурные и магнитные свойства никель-цинкового феррита с химическим составом $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

В качестве метода варьирования степени дисперсности ферритового порошка предлагается использовать метод механической активации. В настоящее время данный метод хорошо зарекомендовал себя, как способ повышения реакционной способности материалов, уменьшения размеров частиц, увеличения скорости протекания различных реакций [19]. Кроме того, механическая активация применима для получения оксидов [20], карбидов [21] и различных композиционных материалов [22].

Например, в работе [23], показано, что использование механической активации позволяет понизить температуру синтеза при получении фазы магниевого феррита. В работе [24], было показано, что длительный процесс механической активации влияет на магнитные свойства (температура Кюри) марганец-медных ферритов.

Кроме того, в наших предыдущих работах было показано влияние механической активации на процесс твердофазного синтеза литиевых и процесс спекания литий-замещенных ферритов [25]. Были установлены эффекты, вносимые механической активацией в процесс фазообразования ферритовой фазы в исследуемых ферритах.

Взаимосвязь свойств ферритовых порошков от дисперсности, фазового и химического составов требует осуществления строгого контроля структурных характеристик на всех этапах. Наиболее распространенным методом контроля фазового состава в промышленности является рентгенофазовый анализ (РФА) [26, 27]. Кроме того, в данной работе для оценки структурных характеристик предлагается использовать метод лазерной дифракции и метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). В качестве метода контроля магнитных фаз ферритового порошка предлагается использовать метод термомагнитометрического анализа (ТМ) [28], который основан на наблюдении изменения веса в постоянном магнитном поле в процессе термического анализа исследуемого вещества. Хорошо известно, что в процессе нагрева ферромагнитные материалы претерпевают магнитофазовый переход, вызванный разрушением доменной структуры. В области такого перехода, на термогравиметрических кривых (ТГ-кривые) наблюдается изменение веса образца в зависимости от взаимного расположения магнитов и образца.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Порошок никель-цинкового феррита был получен методом твердофазного синтеза из химически чистых оксидов NiO, ZnO и Fe₂O₃. Порошки исходных оксидов были предварительно обожжены в лабораторной печи при температуре 200°C в течение 120 мин. После этого порошки оксидов взвешивались на аналитических весах Shimadzu

Таблица 1. Режимы механической активации экспериментальных образцов

Время, мин	Скорость вращения, об/мин		
	500	1000	1500
15	C1	C4	C7
30	C2	C5	C8
60	C3	C6	C9

C0 – образец без механической активации

AUW-D для получения необходимой пропорции согласно химической формуле (1):



Далее порошки оксидов смешивались в агатовой ступке. С целью увеличения гомогенности и реакционной способности смеси исходных реагентов был использован метод предварительной механической активации [29, 30]. В работе использовали высокоэнергетическую шаровую мельницу Retsch Emax. Механическая активация смеси исходных реагентов была проведена с использованием размольных стаканов и шаров из нержавеющей стали диаметром 5 мм. Весовое соотношение массы шаров к массе порошка составило 1:10. Скорость вращения размольных стаканов составила 1000 об/мин в течение 60 мин. После проведения данной операции механоактивированная смесь была синтезирована при температуре 900°C на воздухе в течение 240 мин.

Неоднократно было показано, что данный режим механической активации и температурно-временной режим синтеза является оптимальным для получения ферритовых порошков гомогенных по фазовому составу [28].

Синтезированный никель-цинковый порошок делился на несколько партий для дальнейшей обработки в шаровой мельнице, с целью получения экспериментальных образцов с различной степенью дисперсности. Режимы механической активации и обозначения образцов, введенные из-за большого количества режимов обработки, приведены в табл. 1.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки экспериментальных порошков на всех стадиях оценивали методом РФА на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария). Анализ проводили в диапазоне углов: $2\theta = 15-80^\circ$ со скоростью сканирования 0.02 град/с⁻¹. Экспериментальные дифрактограммы анализировались с помощью метода полнопрофильного фазового анализа, который был основан на использовании программного

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа экспериментальных образцов

Образец	Параметр решетки, Å	L , нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
C0	8.3709	73	0.1
C1	8.3767	57	0.5
C2	8.3700	64	1.1
C3	8.3721	55	1.2
C4	8.3746	28	2.0
C5	8.3731	19	1.5
C6	8.3890	14	2.2
C7	8.3793	19	1.9
C8	8.3828	14	2.5
C9	8.3948	13	3.3

комплекса POWDER CELL 2.5. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Средний размер частиц и их распределение по размерам в неизмельченных и измельченных порошках изучали методом лазерной дифракции с использованием анализатора размера частиц Fritsch Analysette22 NanoТес. Удельная поверхность ферритовых порошков с различной степенью дисперсности оценивалась методом БЭТ с помощью анализатора удельной поверхности МЕТА СОР-БИ-М. Многоточечный метод БЭТ, используемый в данном приборе, позволяет получать данные о структурных свойствах пористых материалов. Средний размер частиц исследуемого образца определяется по формуле:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{ср.уд}}}, \quad (2)$$

где ρ — плотность образца, г·см⁻³; $S_{\text{ср.уд}}$ — среднее значение величины удельной поверхности по нескольким измерениям, м²·г⁻¹.

Термический анализ образцов проводили с помощью анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Измерения проводились в режиме линейного нагрева от комнатной температуры до 900°C. Образцы массой ~50 мг помещались в корундовые тигли и измерялись в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 50°C·мин⁻¹. Результаты термического анализа в виде термогравиметрических (ТГ-кривые) и дифференциальных термогравиметрических (ДТГ-кривых) кривых были обработаны с применением программного обеспечения “Netzsch Proteus Analysis”. Детектирование магнитных фазовых переходов, происходящих в процессе нагрева, осуществлялось с помощью высокочувствительных весов термоанализатора и магнитной

сборки, состоящей из двух постоянных магнитов, прикрепленных с внешней стороны измерительной ячейки. Данная методика называется методом ТМ, которая подробно описана в наших предыдущих работах [13]. Кроме того, ТМ анализ позволяет определить положение перехода ферромагнетик-парамагнетик (ТГ-кривая) и температуру Кюри ферритового порошка (ДТГ-кривая).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы никель-цинкового ферритового порошка исследовались методом РФА с целью качественного и количественного определения фазового состава. РФА проводился для всех образцов, полученных при различных режимах механической активации. С помощью программы POWDER CELL 2.5 определены параметры решетки, размер кристаллитов и величины внутренних упругих микронапряжений экспериментальных образцов. Эти данные сведены в табл. 2.

Полученные рентгенограммы имеют качественный вид. В качестве примера на рис. 1 приведены рентгенограммы для образцов C0 (а), C3 (б), C6 (в), C9 (г). Данные РФА показали, что все образцы являются монофазным продуктом и соответствуют химической формуле никель-цинкового феррита $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. При этом параметр решетки для образца без механической активации C0 равен 8.3709 Å. Данное значение хорошо коррелирует с литературными данными параметра решетки для никель-цинкового феррита [31]. На дифрактограммах для механоактивированных образцов наблюдается уширение интенсивностей пиков и уменьшение их высоты вследствие уменьшения размеров кристаллитов (L) и увеличения значения внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$) (табл. 2) в результате механического измельчения.

Стоит отметить, что данная зависимость характерна, как с увеличением скорости вращения барабанов, так и с временем механической активации. Так для образца C9 значения L , меньше в 5 раз, а значения $\Delta d/d$ в три раза по сравнению с образцом C0. Таким образом, согласно данным РФА, механическая активация ферритовых порошков значительно увеличивает их дисперсность.

На рис. 2а приведены зависимости значений площади удельной поверхности (S) от временно-энергетических режимов механической активации полученных методом БЭТ. Установлено, что для образцов (C1–C3) механоактивированных при скорости вращения барабанов 500 об·мин⁻¹ значения площади удельной поверхности частиц увеличивается с увеличением времени диспергирования, что говорит об увеличении общей дисперсности (уменьшении размера частиц) ферритового образца. Увеличение параметра скорости вращения барабанов до 1000 (C4–C6) и 1500 об·мин⁻¹ (C7–C9)

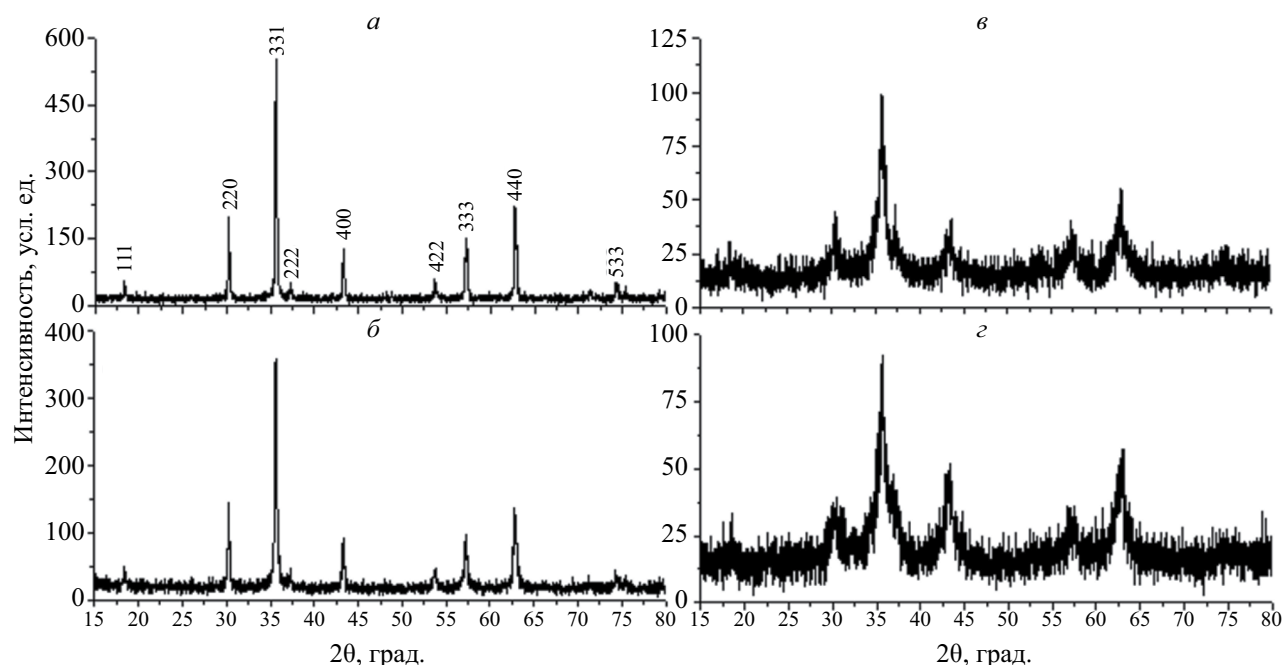


Рис. 1. Дифрактограммы для образцов никель-цинкового феррита, полученного при различных режимах механической активации: *a* – C0, *б* – C3, *в* – C6, *г* – C9.

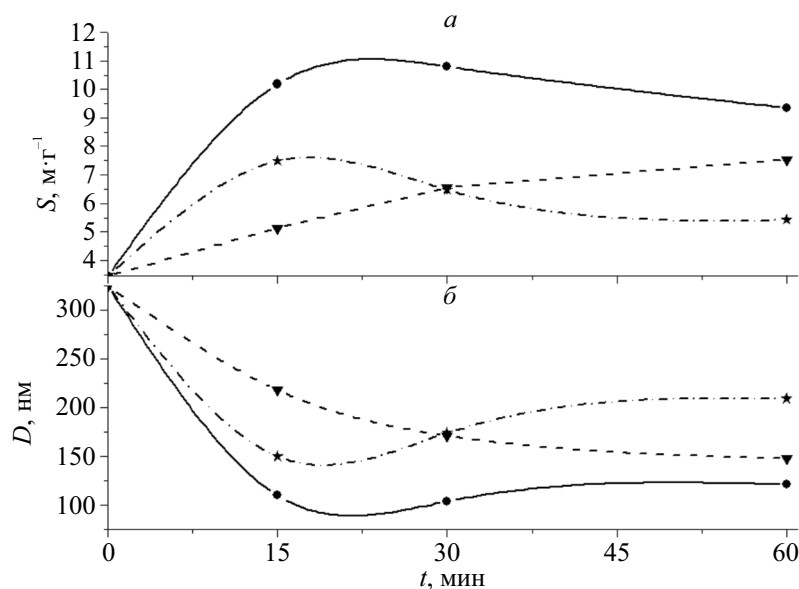


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности (*a*) и диаметра частиц (*б*) от времени механической активации: —▼ 500 об·мин⁻¹, —● 1000 об·мин⁻¹, —★ 1500 об·мин⁻¹.

приводит к получению ферритового порошка с более высокой степенью дисперсности. Однако использование данных режимов при измельчении более 30 минут приводит к образованию крупных агломератов частиц, и как следствие к увеличению среднего размера частиц. Следовательно, для получения ферритового порошка с наименьшим

средним размером частиц нужно определить оптимальные временно-энергетические режимы механической активации. Например, образцы C1 и C9 имеют близкие значения площади удельной поверхности 5.14 и 5.41 м²·г⁻¹, соответственно, хотя имеют различные режимы механической обработки. Согласно формуле (2) был определен средний

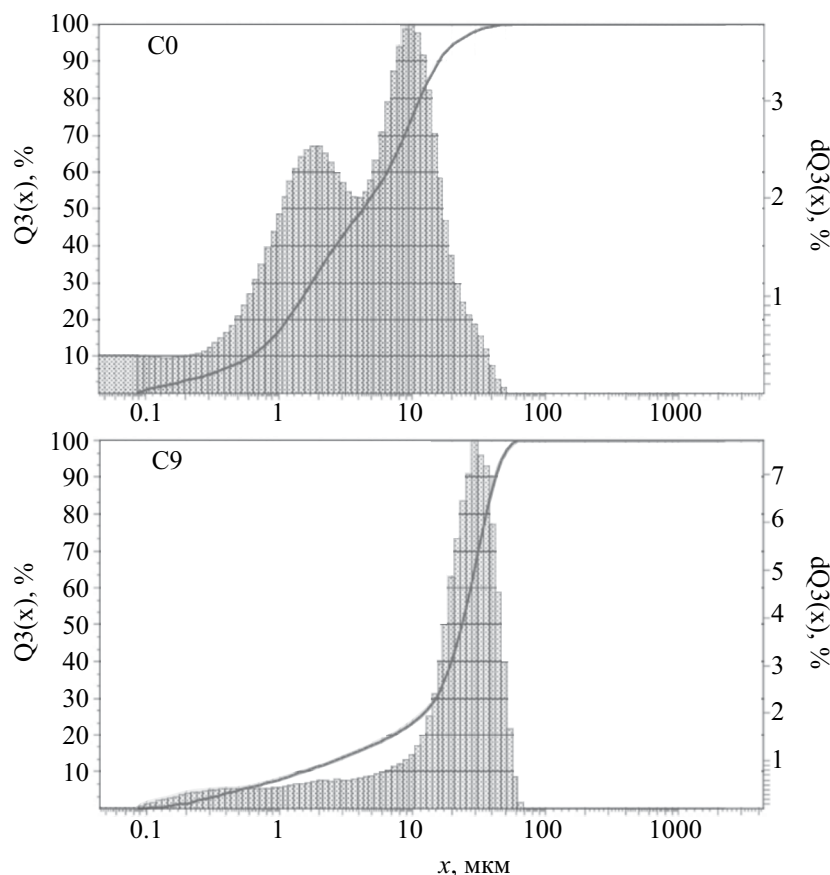


Рис. 3. Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для образцов С0 и С9.

размер частиц в зависимости от режимов механической обработки (рис. 2б). Определено, что образец С5 имеет наименьшее значение среднего размера частиц (104 нм) по сравнению с другими образцами. Следовательно, данный режим механической активации ($1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, 30 мин) является эффективным для получения ультрадисперсного порошка, без агломерации частиц в большом количестве. Кроме того, данные полученные методом БЭТ, хорошо согласуются с данными по лазерной дифракции. На рис. 3 приведены графики распределения частиц по размерам для образцов С0 и С9. Размеры частиц для образца С0 характеризуются бимодальным распределением пологим пиком в диапазоне 0.1–7 мкм и более узким пиком в диапазоне 7–50 мкм. Средний размер частиц составил 4.3 мкм. Однако для образца С9 распределение частиц характеризуется увеличением количества крупнодисперсных частиц и почти мономодальным распределением (рис. 3, С9) в диапазоне 10–70 мкм, что связано с образованием агломератов в результате механической активации. Средний размер частиц составил 23.7 мкм. Данный характер распределения частиц по размерам характерно для

всех механоактивированных образцов вне зависимости от режима обработки.

ТМ анализ проведен для всех экспериментальных образцов. На рис. 4 показаны ТГ/ДТГ кривые для образцов С0 (а), С3 (б), С6 (в), С9 (г), соответственно. На ТГ-кривых отчетливо наблюдается изменение веса (Δm) в диапазоне температур 390–450°C, вызванное магнитофазовым переходом ферромагнетик-парамагнетик. Увеличение временно-энергетических режимов механической активации приводит к уменьшению Δm от 0.20% (рис. 4а) до 0.07% (рис. 4г). Это связано с увеличением дефектности ферритового порошка, что может приводить к нарушению магнитной структуры. Кроме того, показано, увеличение температурного диапазона магнитофазового перехода с увеличением временно-энергетических режимов механической активации. Данная закономерность может быть связана с широким разбросом размеров частиц, получаемых при механической активации. Так же, обнаружено существенное уменьшение температуры Кюри для образцов С6 ($T_k=420.8^\circ\text{C}$) и С9 ($T_k=402.1^\circ\text{C}$) по сравнению с образцом С0 ($T_k=424.5^\circ\text{C}$) и С3 ($T_k=423.3^\circ\text{C}$).

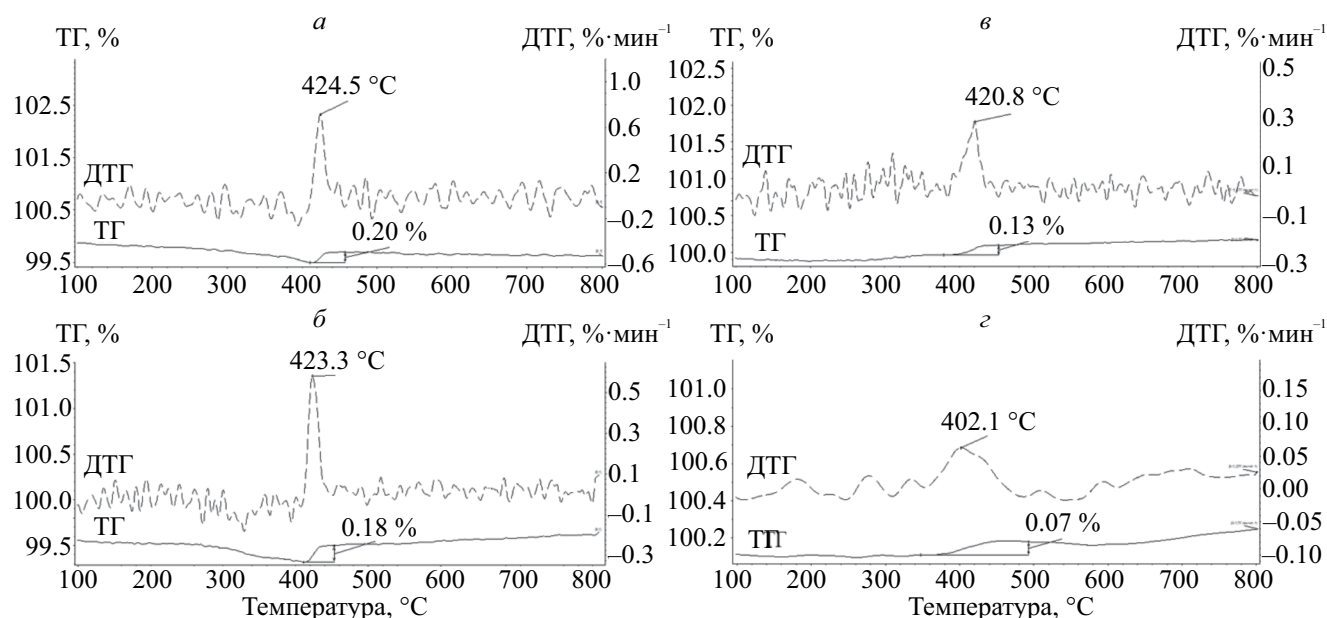


Рис. 4. Термомагнитометрический анализ для образцов никель-цинкового феррита, полученного при различных режимах механической активации: а – С0, б – С3, в – С6, г – С9.

Это так же связано с уменьшением размера частиц в таких образцах. Данные закономерности характерны, для всех экспериментальных образцов и хорошо коррелирует с полученными данными по структурному анализу. Кроме того, в табл. 3 приведены значения среднего размера частиц и температура Кюри для исследуемых образцов. Данная таблица позволяет более подробно отследить влияние дисперсности ферритового порошка на его магнитные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофазового и термического анализов, БЭТ установлено влияние среднего размера частиц на структурные и магнитные характеристики никель-цинкового ферритового порошка. Данные РФА показали, что увеличение временно-энергетических режимов механической активации приводит к уменьшению размеров кристаллитов и увеличению величины внутренних упругих микронапряжений, что позволяет получать ультрадисперсный порошок с большой степенью дефектности. Данные закономерности хорошо согласуются с данными, полученными по методу БЭТ. Данным методом было показано, что происходит увеличение значений площади удельной поверхности частиц, и как следствие уменьшение среднего размера частиц с увеличением времени измельчения и скорости вращения барабанов. Однако при использовании высокоэнергетических режимов (1000–1500 об·мин⁻¹, более 30 мин) происходит агломерация частиц, что

Таблица 3. Влияние среднего размера частиц на температуру Кюри экспериментальных образцов

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$D, \text{нм}$	$T_K, ^\circ\text{C}$
C0	3.45	325	424.5
C1	5.14	219	424.1
C2	6.55	171	424.2
C3	7.54	148	423.3
C4	10.19	110	421.5
C5	10.79	104	422.1
C6	9.34	121	420.8
C7	7.48	150	420.2
C8	6.47	174	415.1
C9	5.41	209	402.1

приводит к увеличению среднего размера частиц. Установлено, что режим обработки 1000 об·мин⁻¹, 30 мин является эффективным для получения ультрадисперсного порошка, без агломерации частиц в большом количестве. ТМ анализ, основанный на термогравиметрии в магнитном поле, показал динамику изменения величины магнитофазового перехода и температуры Кюри экспериментальных образцов при изменении режимов механического измельчения. Результаты показали, что чем больше скорость вращения барабанов и время механического измельчения, тем интенсивнее идет уменьшение значений данных параметров. Это связано с увеличением удельной поверхности

исходной порошковой смеси и изменением дисперсности частиц, а также увеличением их дефектности при увеличении энергоёмкости помола. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными методами РФА, лазерной дифракции и БЭТ-анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo J., Zhang H., He Z., Li S., Li Z. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 2491.
2. Kurian M., Thankachan S. // Open Ceram. 2021. V. 8. Art. No. 100179.
3. Rani R., Mijasam Batoo K., Sharma P. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 30902.
4. Gauns Dessai P.P., Verenkar V.S. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2020. V. 142. P. 1399.
5. Kumar R., Barman P.B., Singh R.R. // Mater. Today Commun. 2021. V. 27. Art. No. 102238.
6. Bao Y., Wen T., Samia A.C. et al. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 513.
7. Mandle U.M., Tigote R.M., Lohar K.S., Shinde B.L. // Mater. Today. Proceed. 2021. V. 47. P. 1974.
8. Hergt R., Dutz S., Muller R., Zeisberger M. // J. Phys. Cond. Matter. 2006. V. 18. P. 2919.
9. Song J., Gao Yu., Tan G. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 22896.
10. Bajorek A., Berger C., Dulski M. // J. Phys. Chem. Solid. 2019. V. 129. P. 1.
11. Kaur H., Goyal V. Singh J. et al. // Micro Nano Lett. 2019. V. 14. No. 12. P. 1229.
12. Pedro V.V.R., Alves T.E.P., Swapnalin J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 284. Art. No. 126072.
13. Astafyev A.L., Lysenko E.N., Surzhikov A.P. et al. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2020. V. 142. P. 1775.
14. Yang P., Liu Zh., Qi H. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 13685.
15. Sherstyuk D.P., Starikov A. Yu., Zhivulin V.E. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 18124.
16. Hu J., Ma Y., Kan X. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 513. Art. No. 167200.
17. Kumar S., Kumar P., Singh V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 379. P. 50.
18. Abu-El-Fadl A., Hassan A.M., Mahmoud M.H. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 192.
19. Filipović S., Obradović N., Marković S. et al. // Sci. Sinter. 2018. V. 50. P. 409.
20. Rauch H., Cui H., Knight K.P. et al. // Add. Manufact. 2022. V. 52. Art. No. 100179.
21. Roger J., Avenel M., Lapuyade L. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 1859.
22. Lopez G.P., Silvetti S.P., Urretaa S.E. // J. Alloys Compounds. 2010. V. 505. P. 808.
23. Sukmarani G., Kusumaningrum R., Noviyanto A. et al. // J. Mater. Res. Tech. 2020. V. 9. P. 8497.
24. Tanna A.R., Joshi H.H. // Indian. J. Phys. 2016. V. 90. P. 981.
25. Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Ghyngazov S.A. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2023. V. 148. P. 1687.
26. Kulkarni A.B., Mathad S.N. // Int. J. Self. Propag. High Temp. Synth. 2018. V. 27. P. 37.
27. Nasrin S., Khan S.M., Matin M.A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 10722.
28. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Astafyev A.L. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2023. V. 148. P. 1455.
29. Hajalilou A., Hasim M., Abbasi M. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 7468.
30. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Elkin V.D. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2023. V. 148. P. 1581.
31. Sherstyuk D.P., Starikov A. Yu., Zhivulin V.E. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 12163.

Influence of particle size on the microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite powder

E. V. Nikolaev¹*, E. N. Lysenko¹, S. Bobuyok¹, A. P. Surzhikov

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: nikolaev0712@tpu.ru

The influence of the dispersion of the particles of the synthesized nickel-zinc ferrite powder on its structural and magnetic properties is shown. Ferrite powder was produced using ceramic technology. The average particle size was varied using the mechanical activation method. According to X-ray diffraction analysis, laser diffraction and thermal analysis, regularities were established for the formation of the properties of nickel-zinc ferrite depending on the modes of mechanical activation.