

Д.Д. Польшко, асп.; Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

Л.С. Лобановский, ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук;

С.В. Труханов, ст. науч. сотр, канд. физ.-мат. наук  
(НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, г. Минск)

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ



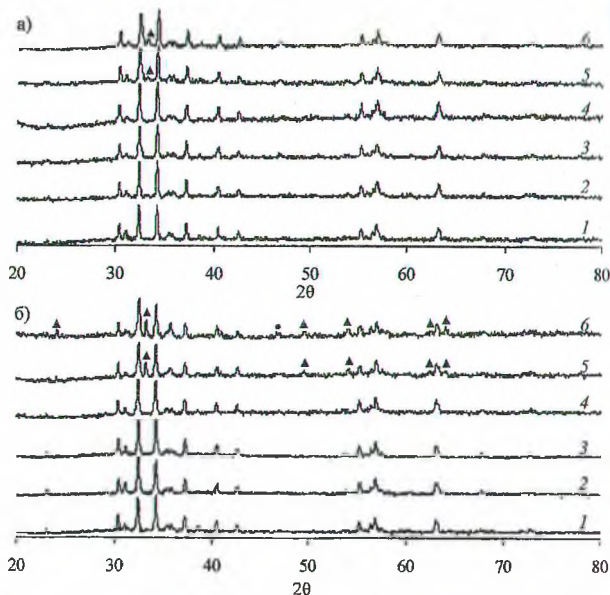
Феррит стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  является магнитотвердым материалом, широко применяемым в различных областях науки и техники. С 90-ых годов XX-го века и до настоящего времени перспективным направлением поиска магнитотвердых материалов на основе ферритов со структурой магнетоплюмбита с улучшенными характеристиками, является изучение твердых растворов на основе  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  состава  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  (где Ln – La, Nd, Pr, Sm и др. редкоземельные элементы, M – Zn, Co, Mn, Ni, Cu и др.), в которых катионы  $\text{Sr}^{2+}$  частично замещены ионами редкоземельного элемента  $\text{Ln}^{3+}$ , а эквивалентное количество  $\text{Fe}^{3+}$  замещено катионами  $\text{M}^{2+}$ . Так в работе [1] для твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  увеличение степени замещения  $x$  до 0.3 приводит к возрастанию намагниченности и незначительному уменьшению поля анизотропии и установлено, что анизотропный постоянный магнит из феррита  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$  имеет величину энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}}$  равную  $41 \text{ кДж/м}^3$ , что значительно больше, чем у анизотропных магнитов из феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $(BH)_{\text{max}} = 35 \text{ кДж/м}^3$ ). В системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  гетеровалентное замещение приводит к уменьшению значения намагниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии [2].

Следует также отметить, что улучшение характеристик постоянных магнитов на основе гексаферритов будет способствовать более широкому их применению вместо более дорогих, химически менее стабильных постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов, производство которых требует больших энерго- и ресурсозатрат, чем магнитов, на основе феррита стронция.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры, электропроводности и магнитных свойств ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (Ln – Nd, Pr).

Керамические образцы ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (Ln – Nd, Pr;  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) синтезированы твердофазным методом из оксидов неодима ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), празеодима ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), марганца ( $\text{MnO}_2$ ), карбоната стронция. Рентгеновские дифрактограммы

ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) при комнатной температуре. Электропроводность образцов измерена на воздухе в интервале температур 293 – 1100 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58/1. Удельная намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила измерены при температурах 6 и 300 К в магнитном поле до 140 кОэс вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd London, 41S).



1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 0.1$ ; 3 –  $x = 0.2$ ; 4 –  $x = 0.3$ ; 5 –  $x = 0.4$ ;  
6 –  $x = 0.5$  ▲- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ●- $\text{NdFeO}_3$

**Рисунок 1** – Рентгеновские дифрактограммы ферритов систем  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (а),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (б)

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рисунок 1) показал, что образцы ферритов исследованных систем  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (Ln – Nd, Pr) при  $x \leq 0.3$  были однофазными, а на дифрактограммах образцов при  $x = 0.4, 0.5$  (рисунок 1, кривые 5, б) присутствуют рефлексы, принадлежащие фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . На рентгенограмме образца системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  при  $x = 0.5$  присутствуют также рефлексы небольшой интенсивности, принадлежащие  $\text{NdFeO}_3$ . Параметры гексагональной кристаллической решетки  $a, c$  ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  при  $x \leq 0.3$  изменяются линейно по уравнениям:  $a(\text{Å}) = 5.8870 - 0.0254 x$ ,  $c(\text{Å}) = 23.027 + 0.638 x$ , а при  $x \geq 0.4$  практически не меняются ( $x = 0.4$ ,

$a = 5.8787 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.252 \text{ \AA}$ ;  $x = 0.5$ ,  $a = 5.8787 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.257 \text{ \AA}$ ). Для ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  при  $x \leq 0.3$   $a$  ( $\text{Å}$ ) =  $5.8870 + 0.0209 x$ ;  $c$  ( $\text{Å}$ ) =  $23.027 - 0.552 x$ , при  $x \geq 0.4$  параметры  $a$  и  $c$  практически не меняются ( $x = 0.4$ ,  $a = 5.8937 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.855 \text{ \AA}$ ;  $x = 0.5$ ,  $a = 5.8936 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.854 \text{ \AA}$ ).

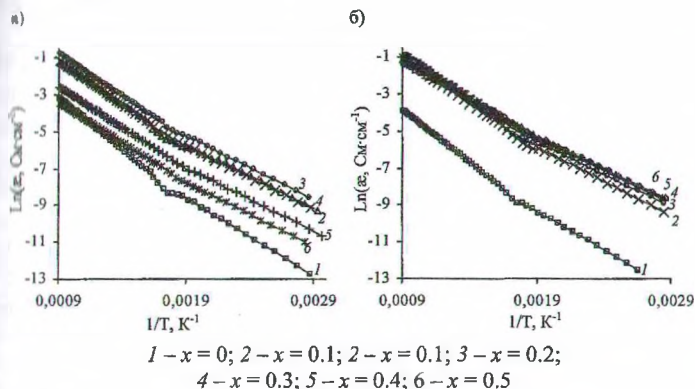


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельной электропроводности  $\text{Ln}(\sigma) - 1/T$  ферритов систем  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (а),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  (б)

Температурная зависимость электропроводности ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Pr}$ ) в координатах  $\text{Ln}\sigma - 1/T$  (рисунок 2) имеет излом около 500 К, что приблизительно на 200 К ниже температуры Кюри. Значения температуры излома ( $T_A$ ), энергии активации электропроводности, рассчитанной по линейным участкам зависимости  $\text{Ln}\sigma - 1/T$  при температурах ниже и выше излома ( $E_1, E_2$  соответственно), исследованных ферритов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Температура излома ( $T_A$ ) и энергия активации электропроводности ниже ( $E_1$ ) и выше ( $E_2$ ) температуры  $T_A$  ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$ )

Ферриты системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$				
Состав	$T_A(\text{K})$	$E_1(\text{эВ})$	$E_2(\text{эВ})$	$\Delta E(\text{эВ}) = E_2 - E_1$
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	570	0.37	0.49	0.12
$\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{19}$	558	0.30	0.40	0.10
$\text{Sr}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{19}$	553	0.30	0.40	0.10
$\text{Sr}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{19}$	549	0.30	0.41	0.11
$\text{Sr}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{19}$	530	0.30	0.38	0.08
$\text{Sr}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{19}$	512	0.30	0.37	0.07
Ферриты системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$				
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	570	0.37	0.49	0.12
$\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{19}$	561	0.32	0.43	0.11
$\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{19}$	556	0.30	0.40	0.10
$\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{19}$	541	0.30	0.41	0.11
$\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{19}$	525	0.30	0.37	0.07
$\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{19}$	509	0.30	0.35	0.05

Результаты исследования магнитных свойств ферритов систем  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12}Mn_xO_{19}$  ( $Ln - Nd, Pr$ ) представлены в таблице 2. В соответствии с моделью Гортера, намагниченность насыщения ( $n_s$ ) одной формульной единицы феррита  $SrFe_{12}O_{19}$  определяется разностью магнитных моментов  $B$ - и  $A$ -подрешеток и при 0 К  $n_s = 5\mu_B \cdot (8 - 4) = 20\mu_B$ , где  $5\mu_B$  – величина магнитного момента ионов  $Fe^{3+}$  в высокоспиновом состоянии.

Если предположить, что в исследованных ферритах ионы  $Mn^{2+}$  в низкоспиновом состоянии (магнитный момент  $Mn^{2+} - 1\mu_B$ ) располагаются в  $A$ -подрешетке антипараллельно ионам  $Fe^{3+}$  этой подрешетки, то при  $x = 0.2$   $n_s = 8 \cdot 5\mu_B - (3.8 \cdot 5\mu_B - 0.2 \cdot 1\mu_B) = 21.2\mu_B$ , что на  $1.2\mu_B$  больше, чем для  $SrFe_{12}O_{19}$ . Согласно данным таблицы 2, при температуре 6 К значения  $n_s$  ферритов  $Sr_{0.8}Pr_{0.2}Fe_{11.8}Mn_{0.2}O_{19}$  и  $Sr_{0.8}Nd_{0.2}Fe_{11.8}Mn_{0.2}O_{19}$  больше чем для  $SrFe_{12}O_{19}$  на  $1.15\mu_B$  и  $1.03\mu_B$  соответственно, что подтверждает сделанное нами предположение.

Таблица 2 – Намагниченность насыщения формульной единицы ( $n_s$ ), удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), коэрцитивная сила ( $\sigma_{Hc}$ ), ферритов  $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  ( $Ln - Pr, Nd$ ) при температурах 6 и 300 К

Состав	Ферриты системы $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Mn_xO_{19}$			Ферриты системы $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Mn_xO_{19}$		
	T = 6 К			T = 300 К		
	$\sigma_{Hc}, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	$n_s, \mu_B$	$\sigma_{Hc}, \text{Э}$	$\sigma_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	$n_s, \mu_B$
$SrFe_{12}O_{19}$	2730	104.98	19.96	3750	83.16	15.81
$Sr_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.9}Mn_{0.1}O_{19}$	3120	107.72	20.58	4430	85.00	16.24
$Sr_{0.8}Pr_{0.2}Fe_{11.8}Mn_{0.2}O_{19}$	3520	109.93	21.11	4900	88.13	16.92
$Sr_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.7}Mn_{0.3}O_{19}$	3310	108.07	20.85	4610	85.06	16.41
$Sr_{0.6}Pr_{0.4}Fe_{11.6}Mn_{0.4}O_{19}$	2120	99.19	—	3060	77.48	—
$Sr_{0.5}Pr_{0.5}Fe_{11.5}Mn_{0.5}O_{19}$	1930	98.05	—	2520	74.79	—
$SrFe_{12}O_{19}$	2710	104.68	19.90	3720	83.00	15.78
$Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{11.9}Mn_{0.1}O_{19}$	2910	107.16	20.48	3880	83.77	16.01
$Sr_{0.8}Nd_{0.2}Fe_{11.8}Mn_{0.2}O_{19}$	3380	108.95	20.93	4190	85.06	16.34
$Sr_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{11.7}Mn_{0.3}O_{19}$	3210	107.46	20.75	3870	83.48	16.12
$Sr_{0.6}Nd_{0.4}Fe_{11.6}Mn_{0.4}O_{19}$	2520	96.60	—	3230	75.84	—
$Sr_{0.5}Nd_{0.5}Fe_{11.5}Mn_{0.5}O_{19}$	2480	94.36	—	3020	74.63	—

Данные таблицы 2 показывают, что увеличение степени замещения  $x$  до 0.2 при 300 К для ферритов системы  $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  приводит к возрастанию коэрцитивной силы  $\sigma_{Hc}$  на 30.7%, намагниченности  $n_s$  на 7%, а для ферритов  $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  приводит к возрастанию  $\sigma_{Hc}$  на 12.6%,  $n_s$  на 3.4%. Это указывает на перспективность применения ферритов  $Sr_{0.8}Ln_{0.2}Fe_{11.8}Mn_{0.2}O_{19}$  ( $Ln - Pr, Nd$ ) для изготовления постоянных магнитов с улучшенными характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 High Energy Ferrite Magnets / Н. Taguchi [et al.] // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3-6 september 1996 / Bordeaux



Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3-4 A 4.

2 Obara G. Magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr-La-Co system powders by mechanical compounding method / G. Obara, H. Yamamoto // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47. P. 796-800.

УДК 621.785.53; 621 3.035.183

Т.Л. Мухачёва, ассист., канд. техн. наук  
(КГУ им. Н. А Некрасова, Кострома, РФ)

## **ОКСИКАРБОНИТРИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНОГО НАГРЕВА**

Для высокотехнологичного изделия цена исходного металла составляет малую долю его цены. Но надежность, долговечность и эффективность всей машины или сооружения зависят от гарантированного однородного качества металла немногих “ключевых” деталей. Качество определено комплексом свойств. Подавляющая часть металлических материалов – конструкционные. Главное их качество – способность выдерживать заданные нагрузки в заданных условиях. Важнейшим конструкционным материалом остается сталь.

В последнее время классическая химико-термическая обработка дополняется методами ее интенсификации, в том числе связанными с ускорением нагрева и подвода насыщающих компонентов. Перспективным направлением увеличения ресурса конструкционных сталей является совместное насыщение поверхности азотом и углеродом, позволяющее повысить как механические свойства (твёрдость, прочность, усталостную прочность), так и антикоррозионные формирования стойких покрытий. По сравнению с однокомпонентным насыщением углеродом двухкомпонентное насыщение характеризуется более низкой температурой процесса насыщения и меньшей его продолжительностью, более высокими прочностными свойствами деталей, возможностью применения в ряде случаев углеродистых сталей вместо легированных, а также меньшей деформацией обрабатываемых деталей.

Отдельным видом химико-термической обработки является оксидирование. Оксидный слой можно использовать как защитное покрытие для повышения коррозионной стойкости конструкционных сталей и как декоративное покрытие. Высокотемпературное оксидирование при анодном электролитном нагреве может стать альтернативой существующим методам получения оксидных покрытий.

Анодный нагрев в водных электролитах позволяет проводить диффузионное насыщение азотом и углеродом и одновременно